



**RENNIO FELIX DE SENA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE  
PROCESSAMENTO DE CARNES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR  
AR DISSOLVIDO E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

**Florianópolis-SC  
2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE  
PROCESSAMENTO DE CARNES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR  
AR DISSOLVIDO E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

**RENNIO FELIX DE SENA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José**

**Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de F. P. M. Moreira**

**Co-orientador: Prof. Dr. Horst Friedrich Schröder**

**Florianópolis-SC**  
**2009**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO  
DE CARNES UTILIZANDO FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E  
PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

RENNIO FELIX DE SENA

Tese de Doutorado julgada como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José  
**Orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de F. P. M. Moreira  
**Co-orientadora**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**Coordenador**

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José (CPGENQ/UFSC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira (CPGENQ/UFSC)

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella (CPGENQ/UFSC)

---

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow (CPGEA/UFSC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Maria Diniz Leão (DESA/UFMG)

---

Prof. Dr. Marcos Di Luccio (PPGEA/URI)

Florianópolis, 5 de março de 2009

## AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, seus professores e funcionários, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Engenharia Ambiental da Universidade Técnica de Aachen, colegas de trabalho e funcionários, pela colaboração.

Ao professor Humberto pela orientação, discussão, incentivo e sugestões, imprescindíveis a este trabalho, e sobretudo pela amizade.

A professora Regina pela discussão, confiança e co-orientação ao longo do trabalho.

Ao professor Horst Fr. Schröder (RWTH/Aachen) pelo apoio e colaboração na Alemanha.

A todos os colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), pela amizade e companheirismo. E em especial, a Fernanda e a Luana pela imensa ajuda, e a Aziza, Silvia e José Luis, pelo apoio.

Aos meus Pais, por todo o apoio e amor que foram a mim dedicados através de ensinamentos, conselhos, lições de vida, entre tantos outros. Agradeço a vocês por tudo. É a vocês, principalmente, que eu dedico esta conquista.

Aos meus irmãos, Reniete e Rennieri, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida. Vocês são e sempre serão, além de irmãos, meus melhores amigos.

A minha esposa Tatiana, por todo amor, paciência, apoio e dedicação ao longo de tantos anos.

Ao Edevilson Silva pela ajuda e importante apoio.

Aos amigos de Florianópolis e João Pessoa, por todo apoio, e fundamentalmente, pela amizade.

Ao CNPq/CT-Hidro pelo suporte financeiro ao longo de todo o desenvolvimento da pesquisa no Brasil.

A CAPES pelo suporte financeiro durante o estágio *sandwich* na Alemanha.

E a todos que de alguma forma participaram, direta ou indiretamente, da realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

1	Introdução .....	1
2	Objetivos.....	4
2.1	Objetivos Gerais .....	4
2.2	Objetivos Específicos .....	4
3	Revisão Bibliográfica .....	5
3.1	A indústria de carnes e seus efluentes líquidos .....	5
3.2	Tratamento físico-químico de efluentes .....	6
3.2.1	Biodegradabilidade do efluente .....	8
3.2.2	Toxicidade do efluente .....	8
3.3	Coagulação e floculação .....	9
3.3.1	Mecanismos de coagulação .....	10
3.3.2	Mecanismos de floculação.....	11
3.3.3	Coagulantes .....	11
3.3.4	Floculantes (coadjuvantes de coagulação) .....	13
3.3.5	Polímeros a base de poliacrilamida (PAM).....	13
3.4	Processos de separação por flotação.....	16
3.5	Processos de Oxidação Avançada (POAs) .....	16
3.5.1	Processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	18
3.5.2	Processo Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	20
3.5.3	Processo foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	21
3.5.4	Ozonização .....	23
3.6	Radiação UV.....	24
3.7	Ferrato de Potássio .....	24
3.8	Poluentes orgânicos persistentes no efluente.....	25
3.9	Lodo Frigorífico (LF) .....	27
3.9.1	Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) .....	28
3.9.2	Dioxinas e furanos (PCDD/F) .....	29
3.9.3	Bifenilas policloradas (PCBs) .....	31
3.9.4	Metais Pesados .....	31
4	Materiais e Métodos .....	33
4.1	Modo de coleta e conservação do efluente.....	33
4.2	Caracterização do efluente frigorífico .....	33
4.2.1	O efluente .....	34

4.2.2	O lodo .....	35
4.3	Determinações analíticas .....	37
4.3.1	Análises via espectrofotômetro ótico .....	37
4.3.2	Determinação de pH .....	38
4.3.3	Demanda Bioquímica de Oxigênio(DBO <sub>5</sub> ) .....	38
4.3.4	Demanda Química de Oxigênio(DQO) .....	38
4.3.5	Carbono Orgânico Total (COT) .....	38
4.3.6	Peróxido de Hidrogênio residual .....	39
4.3.7	Nitrogênio e Fósforo.....	39
4.3.8	Análise da série de sólidos .....	39
4.3.9	Análise de coliformes .....	40
4.3.10	Análise de toxicidade aguda por <i>Daphnia magna</i> .....	40
4.4	Processos de flotação.....	40
4.4.1	Flotação por aeração simples (FAS).....	40
4.4.2	Flotação por ar dissolvido (FAD).....	41
4.5	Extração do efluente para análises de GC-MS e LC-MS .....	43
4.6	Processos de Oxidação Avançada (POAs) .....	44
4.6.1	Tratamento por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Peroxidação).....	44
4.6.2	Tratamento por Fenton e foto-Fenton.....	44
4.6.3	Tratamento por oxidação com ferrato de potássio (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> ) .....	45
4.7	Síntese do ferrato de potássio (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> ) .....	45
4.8	Técnicas de cromatografia e espectrometria de massa.....	46
4.8.1	Extração líquido/líquido (ELL) .....	46
4.8.2	Extração em fase sólida (SPE – solid phase extraction).....	46
4.8.3	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)...	47
4.8.4	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS) e espectrometria tandem de massa (LC-MS <sup>n</sup> ) .....	47
5	Resultados e Discussão.....	49
5.1	Caracterização do efluente e do lodo gerados no tratamento do efluente da indústria de carnes.....	49
5.1.1	Características e composição do efluente.....	49
5.1.2	Eficiência preliminar dos sistemas de flotação e dos processos de oxidação avançada (POAs).....	50
5.1.3	Avaliação dos tratamentos (FAD e POAs) através de cromatografia gasosa e líquida acoplada a espectrometria de massa.....	57
5.1.4	Detecção de compostos persistentes no efluente tratado.....	62
5.1.5	Caracterização do lodo frigorífico (LF).....	65

5.2	Tratamento do efluente da indústria de carnes por FAD.....	71
5.2.1	Avaliação do percentual de reciclo e da pressão de saturação no sistema FAD .....	73
5.2.2	Remoção de matéria orgânica.....	75
5.2.3	Remoção de coliformes .....	77
5.3	Tratamento utilizando flotação por ar dissolvido seguido de processos de oxidação avançada.....	79
5.3.1	Processo Fenton aplicado ao efluente tratado por FAD .....	82
5.3.2	Processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado ao efluente tratado por FAD.....	84
5.3.3	Processo foto-Fenton aplicado ao efluente tratado por FAD .....	86
5.3.4	Influência da PAM na biodegradabilidade do efluente tratado .....	87
5.4	Degradação e caracterização das PAMs sob oxidação.....	90
5.5	Degradação e mineralização da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pelos POAs .....	97
5.5.1	Irradiação UV .....	97
5.5.2	Processo Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	99
5.5.3	Processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (foto-peroxidação).....	101
5.5.4	Processo foto-Fenton (Fe <sup>3+</sup> e Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	103
5.5.5	Degradação da PAM por ferrato de potássio (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> ).....	105
5.5.6	Oxidação da PAM através de COT, N-NH <sub>3</sub> e N-NO <sub>x</sub> .....	107
6	Conclusões.....	112
	Referências .....	115
	Apendice 1 .....	124

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula dos monômeros de acrilamida que formam a PAM .....	14
Figura 2: Hidrólise da poliacrilamida .....	14
Figura 3: Estrutura química do Benzo[a]pireno .....	29
Figura 4: Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD e compostos relacionados.....	30
Figura 5: Fluxograma do tratamento de efluentes e obtenção de Lodo.....	34
Figura 6: Sistema de flotação por aeração simples (FAS).....	41
Figura 7: Sistema de flotação por ar dissolvido (FAD).....	42
Figura 8: Comparação entre o tempo de flotação e as diferentes vazões estudadas. ....	51
Figura 9: TIC (total ion current) para as amostras de efluente frigorífico analisadas por GC-MS (EI+). .....	59
Figura 10: TIC (total ion current) para as amostras de efluente frigorífico analisadas por LC-MS (ESI(+) e ESI(-)). .....	61
Figura 11: LC-MS (ESI(+)) “mass trace chromatograms” das amostras de efluente da indústria de processamento de carnes após o processo de flotação FAD, e seus respectivos espectros de massa.....	63
Figura 12: Remoção de COT pelo sistema FAD para diferentes condições de coagulação e percentual de recirculação .....	73
Figura 13: Remoção de DQO pelo sistema FAD para diferentes pressões de saturação.....	74
Figura 14: Remoção de coliformes pelo sistema FAD utilizando apenas coagulação e coagulação-floculação .....	78
Figura 15: Avaliação do decaimento da concentração de DQO durante os POAs: pH 3,0, 25°C.....	81
Figura 16: Influência da presença de PAM na eliminação de nitrogênio total pelos POAs. ....	88
Figura 17: Influência da presença de PAM na eliminação de nitrogênio amoniacal pelos POAs. ....	89
Figura 18: Determinação da concentração de PAM pela DQO .....	91
Figura 19: Degradação das diferentes PAMs pelo processo Fenton.....	93
Figura 20: Degradação das diferentes PAMs pelo processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	94



Figura 21: Degradação das diferentes PAMs pelo processo foto-Fenton.....	95
Figura 22: Degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pela irradiação UV (150W) em diferentes condições de pH. ....	98
Figura 23: Reações propostas para a fotodegradação de PAM.....	99
Figura 24: Degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pelo processo Fenton, em pH 3,0 e em diferentes concentrações (em mg/L) de reagentes. ....	100
Figura 25: Degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pelo processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, em diferentes condições de pH e concentrações (em mg/L) de reagentes. ....	102
Figura 26: Degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pelo processo foto-Fenton, em diferentes concentrações (em mg/L) de reagentes.....	103
Figura 27: Degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pela oxidação com diferentes concentrações de K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> e diferentes condições de pH .....	106
Figura 28: Degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pelos processos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e foto-Fenton pela eliminação de COT e geração de N-NH <sub>3</sub> .....	107
Figura 29: Mecanismo proposto para fotodegradação e oxidação em meio ácido da PAM (mineralização parcial e liberação da acrilamida). ....	109
Figura 30: Avaliação da degradação da <i>a</i> PAM Flonex 9073 pelos processos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e foto-Fenton pela geração de N-NO <sub>x</sub> e N-NH <sub>3</sub> .....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas de um efluente frigorífico .....	6
Tabela 2: Alguns dos principais coagulantes e intervalos de pH ótimo .....	12
Tabela 3: Potencial de oxidação eletroquímica (POE) para alguns oxidantes usados no tratamento de águas e efluentes (Schrunk, 2003 – modificado) .....	17
Tabela 4: Características físico-químicas do efluente de carnes utilizado nos testes preliminares de flotação e POAs. ....	49
Tabela 5: Percentual de remoção de matéria orgânica obtida a partir dos ensaios preliminares com o sistema FAD, FAS e diferentes POAs. ....	54
Tabela 6: Resultados das análises de elementos traços das amostras de lodo frigorífico (LF).....	66
Tabela 7: Resultados das análises de HPAs e PCBs das amostras de lodo frigorífico (LF).....	67
Tabela 8: Concentrações e TEQs de PCDD/F das amostras de LF.....	70
Tabela 9: Características físico-químicas do efluente da indústria de processamento de carnes utilizado nos testes.....	72
Tabela 10: Eficiência de separação dos tratamentos por FAD.....	76
Tabela 11: Condições dos POAs após o tratamento por FAD.....	80
Tabela 12: Características físico-químicas do efluente tratado por FAD submetido ao processo Fenton.....	83
Tabela 13: Características físico-químicas do efluente tratado por FAD submetido ao processo $H_2O_2$ /UV.....	85
Tabela 14: Características físico-químicas do efluente tratado por FAD submetido ao processo foto-Fenton. ....	86
Tabela 15: Características da cinética e da degradação dos diferentes polímeros (PAM) pelos POAs (pH 3,0 e $[PAM]_{inicial}$ 100 mg/L).....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

aPAM – Poliacrilamida Aniônica  
APPCC – Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle  
b.s. – Base Seca  
cPAM – Poliacrilamida Catiônica  
COT - Carbono Orgânico Total (TOC, *Total Organic Carbon*)  
DBO<sub>5</sub> – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DBO<sub>5</sub>/DQO – Razão adimensional para avaliação da biodegradabilidade  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
EDC – Endocrine Disrupting Compounds (Perturbadores Endócrinos)  
ELL - Extração Líquido/Líquido  
ESI – Electrospray Ionization (Ionização por *Spray* de Elétrons)  
ETE - Estação de Tratamento de Efluentes  
EU – European Union (União Européia)  
EUA – Estados Unidos da América  
FAD – Flotação por Ar Dissolvido  
FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação  
FAS – Flotação por Aeração Simples  
Fe(OH)<sub>3</sub> – Hidróxido de Ferro  
Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – Sulfato Férrico  
Fe<sup>2+</sup> - Íon Ferroso  
Fe<sup>3+</sup> - Íon Férrico  
Fe<sup>6+</sup> - Íon Ferrato (FeO<sub>4</sub><sup>-</sup>)  
FeCl<sub>3</sub> – Cloreto Férrico  
FeSO<sub>4</sub> - Sulfato Ferroso  
FTU – Formazin Turbidity Unit (Equivalente NTU, *Nephelometric Turbidity Unit*)  
GC-ECD - Cromatografia Gasosa com Detecção por Captura de Elétrons  
GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Peróxido de Hidrogênio  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico  
HCl – Ácido Clorídrico  
HPA – Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAH, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)  
K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> - Ferrato de Potássio  
LC-MS - Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massa  
LC-MS<sup>n</sup> - Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria Tandem de Massa  
LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente

LF – Lodo Frigorífico Industrial  
 LF<sub>Biol</sub> - Lodo Frigorífico do Tratamento Biológico  
 LF<sub>Flot</sub> - Lodo Frigorífico da Flotação  
 LF<sub>Centr</sub> - Lodo Frigorífico após a Centrifugação  
 MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento  
 N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio Amoniacal  
 N-NO<sub>x</sub> – Nitratos e Nitritos  
 •O – Oxigênio Atômico  
 O<sub>3</sub> – Ozônio  
 OG – Óleos e Graxas  
 •OH – Radical Hidroxil  
 PAM – Poliacrilamida  
 PCB - Polychlorinated Biphenyls (Bifenilas Policloradas)  
 PCDD – Polychlorinated Dibenzo-Dioxins (Dioxinas)  
 PCDD/F – Dioxinas e Furanos  
 PCDF – Polychlorinated Dibenzo-Furans (Furanos)  
 pH – Potencial Hidrogeniônico  
 POA – Processos de Oxidação Avançada  
 POE - Potencial de Oxidação Eletroquímica  
 POP - Poluentes Orgânicos Persistentes  
 PVC – Policloreto de Vinila  
 SF – Sólidos Fixos  
 SPE – Solid Phase Extraction (Extração em Fase Sólida)  
 SS – Sólidos Suspensos  
 ST – Sólidos Totais  
 STD – Sólidos Totais Dissolvidos  
 SV – Sólidos Voláteis  
 SVOC – Compostos Orgânicos Semi-Voláteis  
 TCDD - Tetraclorodibenzo-p-dioxina  
 TEQ – Toxicidade Equivalente  
 TRH – Tempo de Retenção Hidráulico  
 U.S. EPA – Agência Americana de Proteção Ambiental  
 UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina  
 UV – Radiação Ultravioleta  
 uT - Turbidez  
 WHO – Organização Mundial de Saúde (OMS)

## RESUMO

A utilização de processos de elevada eficiência de remoção de materiais sólidos é um dos principais requisitos para a diminuição da carga orgânica nos efluentes das indústrias de processamento de carnes. Como tratamento primário, processos de flotação por ar dissolvido (FAD) utilizando coagulação-floculação são geralmente utilizados. De maneira complementar, processos de oxidação avançada (POAs) podem ser usados para eliminar grande parte dos poluentes orgânicos presentes no efluente. No entanto, alguns procedimentos analíticos como os métodos físico-químicos e cromatográficos, além da análise da biodegradabilidade e toxicidade, são de fundamental importância para garantir que esses líquidos contenham baixos níveis de contaminantes, possibilitando o descarte de efluentes que atendam à legislação. O presente estudo aborda o tratamento físico-químico de efluentes de indústrias de carnes por FAD seguido de POAs a fim de promover uma elevada eliminação dos contaminantes orgânicos presentes no efluente tratado, entre eles resíduos de drogas veterinárias, ftalatos e resíduos de poliacrilamida (PAM) utilizados no processo de floculação. Os resultados mostraram que os POAs aplicados ao efluente após o tratamento por FAD apresentaram elevados percentuais de eliminação de matéria orgânica, além da redução da contagem de coliformes e toxicidade. Entre os POAs aplicados ao efluente, o processo foto-Fenton apresentou os melhores resultados, o que foi confirmado através de métodos cromatográficos. Além disso, a análise cromatográfica por GC-MS detectou a presença de ftalatos e compostos fenólicos no efluente, e antibióticos e nitrosamina foram detectados por LC-MS. Por outro lado, a caracterização dos sólidos (lodo) gerados na estação de tratamento de efluentes da indústria de carnes verificou que estes resíduos sólidos podem ser dispostos na agricultura sem acarretar danos significativos ao meio ambiente. Para a degradação das PAMs, os processos foto-Fenton e  $H_2O_2$ /UV apresentaram maior eficiência de eliminação comparados aos processos Fenton e oxidação com ferrato de potássio. A partir dos resultados obtidos e da análise das condições de oxidação, um novo mecanismo de degradação da PAM foi proposto, levando em consideração a ação conjunta das diferentes reações que atuam na degradação da molécula, como a fotólise, a hidrólise e a oxidação química pelos radicais  $\bullet OH$ .

## ABSTRACT

The use of wastewater treatment processes with high efficiency of organic matter removal is considered one of the most important steps to achieve lower pollution loads in meat processing industries. As a primary treatment, dissolved air flotation processes (DAF) using coagulation-flocculation are generally applied. Additionally, the utilization of high efficiency procedures as advanced oxidation processes (AOP) has become an alternative for high elimination rate of degradation of the organic contaminants present in these wastewaters. Nevertheless, analytical practices as physicochemical and chromatographic methods, as well as biodegradability and toxicity analysis, might play an important role to guarantee pollution limits under control, allowing the discharge of these liquids according to the restricted environmental regulations. This work approaches the physicochemical treatment of the meat industry wastewater by dissolved air flotation and advanced oxidation processes, to promote the elimination of organic contaminants in the wastewater, including residues of veterinary drugs, phthalates, and polyacrylamide polymers (PAM) used as coagulation aids for flotation purposes. The results showed that the treatment with DAF and AOPs presented high elimination rates of organic matter, and significant reduction of toxicity and coliform bacteria. Among the AOPs applied to the wastewater, the photo-Fenton process present the best elimination results, confirmed by the chromatographic methods. Besides, the chromatographic analysis detected the presence of phthalates and phenolic compounds on the effluent by GC-MS, and antibiotics and nitrosamine by LC-MS. On the other hand, the characterization of the sludge generated in the wastewater treatment verified that theses solid wastes might be disposed onto land for agricultural purposes without significant damage to the environment. For the degradation of PAMs, the processes photo-Fenton and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  achieved better elimination efficiencies compared to Fenton reaction and potassium ferrate oxidation. From these results, considering the oxidation conditions investigated, a new mechanism for PAM degradation was proposed, including the simultaneous reactions that degrade the molecules, such as photolysis, hydrolysis and chemical oxidation by the  $\bullet\text{OH}$  radicals.

# **1 Introdução**

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores de carne industrializada do mundo, e este é, sem dúvida, um segmento da indústria brasileira que cresce em tamanho e importância no cenário nacional e internacional.

O setor agroindustrial brasileiro gera uma enorme quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos, além de um elevado consumo de água, que tanto pode ser incorporada ao produto, como pode apenas participar do processo. Estima-se que no mundo, as indústrias de carne utilizem aproximadamente 62 milhões de m<sup>3</sup> de água por ano (Sroka et al., 2004), sendo que, para essas atividades industriais, somente no Brasil, pelo menos 50% do consumo de água é extraído diretamente de corpos d'água, e mais da metade é tratada de forma inadequada ou não recebe nenhuma forma de tratamento quando descartadas (Silveira, 1999).

Os efluentes líquidos oriundos do abate e processamento de indústrias de carnes são compostos, exclusivamente, por matéria orgânica. Esse material é parcialmente removido através do processo de coagulação-floculação no tratamento primário de efluentes, e grande parte destes sólidos segue para as estações de tratamento biológico. Nestas indústrias, a retenção média de matéria orgânica no tratamento primário corresponde a 60-65% (Tritt e Schuchardt, 1992).

Coagulantes inorgânicos e polímeros sintéticos são utilizados nas estações de tratamento de efluentes a fim de aumentar a eficiência da separação de sólidos dos efluentes, quer seja por decantação ou flotação. Sais de alumínio e ferro são geralmente empregados como coagulantes, enquanto polímeros a base de poliacrilamida atuam como coadjuvantes de coagulação ou floculantes. Entretanto, resíduos destes produtos são encontrados nos efluentes após o tratamento, e em alguns casos, estes produtos podem causar toxicidade ao efluente tratado.

Processos de flotação são comumente utilizados para o tratamento de efluentes de abatedouros e indústrias de processamento de carnes. A flotação é um processo físico-químico complexo, onde inúmeras variáveis afetam a sua eficiência. O tamanho das bolhas, assim como o tamanho das partículas (incluindo as gotículas), são umas das variáveis físicas de maior impacto no processo (Rubio e Mاتيolo, 2003). Na flotação por aeração simples (FAS), o ar é diretamente injetado à pressão atmosférica, não havendo controle sobre tamanho das bolhas, enquanto no processo de flotação por ar dissolvido (FAD), o ar é dissolvido no efluente a ser tratado em um reservatório sob pressões elevadas, sendo liberado à pressão atmosférica para formação de microbolhas, com diâmetros que variam entre 30 a 100µm, responsáveis pela elevada eficiência deste processo.

A flotação por ar dissolvido (FAD) é um processo rápido e eficiente de separação de material particulado de efluentes industriais, sendo mais rápido que a sedimentação, produzindo lodos com menor volume, mais compacto e com menor teor de umidade (Lovett e Travers, 1986). Estudos anteriores mencionam que a remoção de matéria orgânica por este processo pode ser elevada para acima de 95%, se uma correta homogeneização for realizada, e se o processo de flotação tiver seus principais parâmetros sob controle, como: diâmetro das bolhas e tempo de contato entre os reagentes e o efluente (Rubio e Mاتيolo, 2003).

No entanto, com o aumento da remoção de sólidos do tratamento físico-químico, uma maior quantidade de biomassa (lodo) é obtida, sendo necessário um rigoroso controle quanto à caracterização dos contaminantes presentes nestes sólidos. A maioria destes contaminantes, entre eles, resíduos de antibióticos, pesticidas, surfactantes, além de metais pesados, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos (PCDD/F), se apresentam sob concentrações muito baixas nos efluentes (entre µg/L a ng/L), por isso, a complexidade destas análises envolve um eficiente processo de preparação de amostras, bem como a disposição de instrumentos analíticos de altíssima sensibilidade, seletividade e especificidade, principalmente GC-MS e LC-MS.



Embora o tratamento primário atenua a carga poluidora destes líquidos, tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio estão cada vez mais sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados. Estes tratamentos são chamados de Processos de Oxidação Avançada (POAs), e como exemplo, podemos citar os processos Fenton, foto-Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ .

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) que possui alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa de diversos tipos de contaminantes (Petrovic et al., 2003).

Além dos contaminantes geralmente presentes em efluentes, produtos adicionados nas estações de tratamento para promover a eficiência do processo, como os polímeros a base de poliacrilamida (PAM), devem ter seus produtos de degradação monitorados, entre eles a acrilamida, a fim de diminuir a toxicidade do efluente tratado pelos processos oxidativos.

Por fim, através do conhecimento das propriedades físico-químicas dos efluentes gerados, bem como do controle eficiente dos tratamentos utilizados, é possível melhorar a eficiência destes processos, propiciando descartes de água dentro de padrões aceitáveis, atendendo à legislação vigente pela redução de poluentes.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica do tratamento físico-químico de efluentes da indústria de processamento de carnes utilizando flotação por ar dissolvido (FAD) seguido de processos de oxidação avançada (POAs) para a obtenção de padrões que atendam a legislação, minimizando impactos ambientais.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Remoção da matéria orgânica no tratamento de efluentes da indústria de carnes submetidos ao processo de FAD;
- Utilizar processos de oxidação avançada (Fenton, foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) para reduzir a concentração de contaminantes dos efluentes previamente tratados por FAD;
- Avaliar os parâmetros físico-químicos e a toxicidade dos efluentes, antes e após o tratamento por FAD e POAs;
- Identificar a presença de compostos persistentes no efluente utilizando técnicas de GC-MS e LC-MS;
- Analisar o comportamento de degradação dos polímeros à base de poliacrilamida (PAM) quando submetidos à oxidação química;
- Analisar as propriedades do lodo obtido no tratamento físico-químico, avaliando o seu risco ao meio ambiente pela caracterização e quantificação de HPA, PCB e PCDD/F.

### **3 Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 A indústria de carnes e seus efluentes líquidos**

O Brasil é o segundo maior produtor de carne industrializada do mundo, e um dos maiores desafios do setor é a busca por novos mercados, visto que a qualidade dos rebanhos e a produtividade crescem consideravelmente a cada ano.

Somente o rebanho suíno brasileiro, é estimado em 33 milhões de animais, sendo Santa Catarina o estado com maior rebanho, aproximadamente 17% do total. O setor avícola deste, apenas em 2003, abateu mais de 540 milhões de aves (Silveira, 1999).

A natureza física destes efluentes tem sido estudada por diversos autores, de forma que a grande parte deste material é composta por sólidos suspensos, que além de insolúveis (40-50%), são degradados lentamente por sistemas biológicos, enquanto a outra parte é formada por material solúvel e coloidal (Nunez et al., 1999).

Os efluentes de indústrias de processamento de carnes e de abatedouros frigoríficos são compostos exclusivamente por material orgânico, onde o sangue é considerado o componente mais problemático para o tratamento físico-químico, devido a sua capacidade de inibir a formação de flocos (Biggs et al., 2000). De fato, mesmo com o correto manuseio e a utilização de modernas plantas de processamento, esses processos geram em média 2,0 e 0,5 litros de sangue para cada bovino e suíno abatidos, respectivamente, correspondendo a uma carga orgânica considerável em termos de DBO (de Sena, 2005). De acordo com Yeber et al. (1999), efluentes com valores de DBO/DQO superiores a 0,5 são considerados como de boa degradabilidade. A Tabela 1 mostra as características típicas do efluente gerado por essas indústrias.

**Tabela 1.** Características físico-químicas de um efluente frigorífico

Parâmetro	Média	Valores
pH	7,03	6,24 – 7,85
Condutividade ( $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ )	3.460	2.650 – 4.390
Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ )	415	365 – 510
DQO ( $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ )	5.400	3.979 – 7.125
DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ )	2.760	2.035 – 4.200
TSS ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	1.270	285 – 2.660
Nitrogênio amoniacal ( $\text{mg N}.\text{L}^{-1}$ )	22,1	5,5 – 61,8
Nitrogênio total de Kjeldahl ( $\text{mg N}.\text{L}^{-1}$ )	71,7	54,7 – 99,8
Fósforo total ( $\text{mg P}.\text{L}^{-1}$ )	35,7	17,5 – 62,1
Ortofosfatos ( $\text{mg P}.\text{L}^{-1}$ )	71,5	53,9 – 91,7

Fonte: AGUILAR et. al. (2005) (modificado)

### 3.2 Tratamento físico-químico de efluentes

Uma indústria de carnes possui duas correntes de água, uma que pode ser aproveitada, chamada de “linha vermelha”, que carrega resíduos do abate, como vísceras, pêlos e óleos, onde a recuperação desses materiais geralmente envolve subprodutos que servem na maioria das vezes como ração animal, porém, com acidez controlada e baixa contaminação. E a água não-aproveitável, com excrementos, argila, areia e outros resíduos sem valor industrial chamada de “linha verde”, tendo basicamente uma destinação agronômica (Tritt e Schuchardt, 1992).

Os efluentes frigoríficos contêm partículas com uma grande variedade de formas, tamanhos, densidades, etc., o que influencia o seu comportamento na água e, portanto, a capacidade de serem removidos (Sangodoyin e Agbawhe, 1992). A remoção destas partículas no efluente é de grande interesse, desde que muitos dos contaminantes químicos e microbiológicos presentes no efluente encontrem-se adsorvidos ou incorporados às partículas (Aguilar et al., 2003).

O tamanho, a forma e a densidade destas partículas afetam a velocidade de flotação ou decantação, assim como a interação com outras partículas, entre outros fenômenos de interesse no processo de separação, como sua hidrodinâmica ou transporte, propriedades de agregação, etc. (Al-Mutairi et al., 2004).

O processo de coagulação-floculação tem sido utilizado para o tratamento de água potável e de efluentes industriais, tanto como etapa de pré-tratamento como tratamento terciário. Os principais coagulantes inorgânicos utilizados para o tratamento de água e efluentes são os sais trivalentes de ferro e alumínio, principalmente devido à formação de hidróxidos insolúveis que possuem ação coagulante sobre as partículas em suspensão. Apesar da possibilidade de coagulação e floculação somente com os sais de alumínio ou ferro, existem casos em que é necessário o uso de auxiliares de floculação e coagulação, dentre eles, os mais usados são os polímeros sintéticos à base de poliacrilamida (PAM catiônica, aniônica ou não-iônica).

Os processos de flotação são comumente utilizados para o tratamento de efluentes de abatedouros e indústrias de processamento de carnes. A flotação é um processo físico-químico complexo, onde inúmeras variáveis afetam a sua eficiência. Em qualquer sistema de flotação existe uma faixa de tamanho de partículas, que determina a distribuição de tamanho de bolhas para que a “captura” destas seja maximizada. Os principais tipos de flotação são a flotação por aeração simples (FAS), onde o ar é diretamente injetado à pressão atmosférica, e a flotação por ar dissolvido (FAD), onde o ar é dissolvido em um reservatório sob pressões elevadas, e ao ser liberado à pressão atmosférica ocorre a formação das microbolhas responsáveis pela eficiência do processo (Rubio e Matiolo, 2003).

No entanto, com o aumento da remoção de sólidos do tratamento físico-químico, uma maior quantidade de biomassa é obtida (lodo frigorífico), podendo esta, ser utilizada como combustível para produção de energia, reduzindo custos energéticos e de transporte, e com a disposição final em aterros sanitários, o que ocasiona sérios problemas ambientais.

Embora o tratamento primário atenua a carga poluidora destes líquidos, tratamentos posteriores devem ser aplicados para que estes atinjam níveis seguros para descarte e/ou reuso. Tratamentos biológicos são comumente utilizados para a depuração destas águas residuárias com elevados percentuais de remoção de matéria orgânica, embora grandes áreas de instalação e longos tempos de retenção sejam umas das desvantagens destes processos, embora sejam mais baratos.

### 3.2.1 Biodegradabilidade do efluente

A biodegradabilidade inicial de um efluente pode ser estimada através da razão  $DBO_5/DQO$ , de forma que este parâmetro pode variar ao longo do tratamento ao qual o efluente será submetido. De acordo com Yeber et al. (1999), efluentes que possuem valores de  $DBO_5/DQO$  acima de 0,5 são considerados de boa biodegradabilidade, no entanto, quanto mais próximo de 1,0, mais biodegradável será o efluente.

Para efluentes frigoríficos, o sangue pode ser considerado como um dos componentes mais problemáticos no tratamento, pois a sua presença no efluente inibe a formação dos flocos, o que diminui a eficiência do tratamento por coagulação e floculação, comprometendo a biodegradabilidade do mesmo (de Sena et al., 2008a).

### 3.2.2 Toxicidade do efluente

Testes de toxicidade podem ser definidos como procedimentos nos quais as respostas de organismos-teste são utilizadas para detectar ou avaliar os efeitos adversos ou não de uma ou mais substâncias sobre os sistemas biológicos. Estes testes constituem-se basicamente na exposição de organismos a diferentes condições, as quais tentam simular o ambiente natural, visando assim a detectar seus efeitos letais e/ou subletais (Laitano e Matias, 2006).

O microcrustáceo de água doce *Daphnia magna* tem sido amplamente utilizado como indicador biológico em estudos e controle da qualidade da água e em testes de toxicidade aguda na avaliação de efluentes. Ensaios de toxicidade aguda com Daphnias são simples de realizar, de elevada sensibilidade e de custos acessíveis.

Os ensaios de toxicidade têm se mostrado uma determinação biológica de elevada importância na avaliação de compostos tóxicos antes e após tratamentos oxidativos, já que a DQO e o COT (Carbono Orgânico Total, ou TOC, sigla em inglês para *Total Organic Carbon*) não são necessariamente um parâmetro diretamente relacionado à toxicidade de efluentes submetidos a processos de oxidação avançada (Schrunk, 2003). De fato, a eliminação parcial da COT não interfere na formação de intermediários tóxicos pela degradação da matéria orgânica. No entanto, esses compostos podem ser facilmente detectados por bioindicadores, tanto a *Daphnia magna* quanto o *Vibrio fischeri*.

Os ensaios de toxicidade por bioensaios com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* vêm sendo utilizados de maneira pioneira pela FATMA (Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina), cujas normas e limites para diferentes indústrias encontra-se descrito na portaria nº 017/02, de 18 de abril de 2002.

### **3.3 Coagulação e floculação**

No tratamento físico-químico de efluentes, os processos de coagulação-floculação são principalmente usados para remover o material coloidal que causa cor e turbidez na água.

Os coagulantes mais utilizados no tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio, sais férricos, soda e polímeros sintéticos, cujas dosagens variam amplamente no intuito de se atingir uma maior eficiência de remoção de matéria química usando dosagens mínimas em valores de pH ótimos.

Nunez et al. (1999) pesquisaram o uso de coagulação-floculação para remover matéria orgânica de efluentes frigoríficos por adição de sais férricos, sais de alumínio e compostos de alumínio polimerizado, resultando em uma

eficiência na remoção de DQO entre 45-75%. Os coagulantes comuns não floculam completamente o efluente, e a eliminação de materiais orgânicos é influenciada por vários fatores tais como as condições de coagulação e as características do material orgânico. Conseqüentemente, a remoção de matéria orgânica por coagulação varia largamente entre 10% e 90%.

A floculação, que ocorre quase que simultaneamente com a coagulação, visa a eliminação de sólidos suspensos (SS), assim como o máximo de matéria orgânica possível. O processo químico de formação dos flocos é necessário para ser separado da água por flotação, sedimentação, ou adsorção, removendo SS e matéria orgânica. Porém, a maioria dos produtos químicos utilizados para formação dos flocos promovem a maior formação de sólidos totais dissolvidos (STD) no efluente (de Sena, 2005).

A aplicação de tratamentos de coagulação-floculação visa geralmente remover o material coloidal presente no efluente, embora vários nutrientes possam ser removidos durante este processo.

### 3.3.1 Mecanismos de coagulação

A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produtos químicos seguido por agitação com o intuito de homogeneizar a mistura.

Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de carga; varredura; adsorção e formação de pontes (Pavanelli, 2001).



### 3.3.2 Mecanismos de floculação

O processo de coagulação-floculação neutraliza ou reduz a carga negativa nas partículas. Isso permite que as forças de van der Waals iniciem a agregação dos materiais suspensos e coloidais a formarem microflocos.

A floculação é o processo de agregação entre as partículas dos microflocos a formarem grandes aglomerados por interação física ou através da ação de floculantes, tais como os polímeros de cadeia longa (de Sena, 2005).

A capacidade da poliacrilamida (PAM) de agregação de partículas foi paralelamente observada por Aguilar et. al. (2003) através da adição desta sob concentração ótima. A floculação, processo que ocorre logo após ou simultaneamente com a coagulação, tem como resultado a aglomeração dos sólidos suspensos e das partículas coloidais formados na coagulação, criando partículas de maiores dimensões através da adição de coadjuvantes de coagulação, também chamados de floculantes.

Sendo as interações dos coagulantes e floculantes bastante complexas, ensaios em laboratório são utilizados para determinar a dosagem ótima, duração e intensidade da mistura, e floculação.

### 3.3.3 Coagulantes

Os principais coagulantes inorgânicos utilizados para o tratamento de água e de efluentes são os sais de alumínio e ferro, principalmente, devido a formação de hidróxidos, que possuem ação coagulante sobre as partículas em suspensão sob diferentes faixas de pH de atuação, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2.** Alguns dos principais coagulantes e intervalos de pH ótimo

<b>Coagulante</b>	<b>Faixa de pH</b>
Sulfato de Alumínio (Alúmen)	5,0 a 8,0
Sulfato Ferroso Clorado	> 4,0
Sulfato Ferroso	8,5 a 11,0
Sulfato Férrico	5,0 a 11,0
Cloreto Férrico	5,0 a 11,0

Fonte: Pavanelli, G. (2001).

Os sais de ferro são muito utilizados como coagulantes no tratamento de efluentes frigoríficos. Suas reações são as de neutralização de cargas, e formação de hidróxidos insolúveis de ferro, que são as substâncias com ação coagulante, podendo agir sobre faixas de pH entre 5,0 e 11,0.

Além de uma mais abrangente faixa de pH para coagulação, os sais férricos, principalmente o cloreto férrico e o sulfato férrico, são os mais utilizados para a flotação de efluentes agroindustriais, por formarem flocos de menor densidade, enquanto que os sais de alumínio apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes por decantação.

Durante o processo de coagulação-floculação, a formação dos flocos é mais rápida devido a elevada massa atômica do ferro, comparado ao alumínio. O lodo formado também é mais compacto, principalmente quando se tem baixa temperatura.

Os sais férricos são líquidos ácidos, de alta corrosividade, o que encurta a vida útil dos equipamentos e das tubulações das estações de tratamento. A presença de cloro oriundo do cloreto férrico pode também causar corrosão tipo *pitting*, a mais destrutiva e incidente forma de corrosão. De forma geral, os sais férricos à base de sulfato são menos corrosivos do que os à base de cloreto, além de serem mais baratos (Shi et al., 2003).

#### 3.3.4 Floculantes (coadjuvantes de coagulação)

A agregação de partículas finas, alcançada pela neutralização da carga elétrica de partículas que interagem por coagulação-floculação, pode ser otimizada pela formação de pontes entre as partículas através do uso de floculantes, com a vantagem de produzir flocos maiores e mais fortes quando comparados àqueles obtidos por coagulação.

O crescimento de flocos em suspensões agitadas é limitado pela turbulência, responsável não apenas pela rápida mistura do floculante, transporte de partículas e formação de flocos, mas também por sua destruição. A distribuição final do tamanho do floco é função tanto da intensidade como do comprimento do agregado de partículas (Nunez et al., 1999; de Sena et al., 2008b).

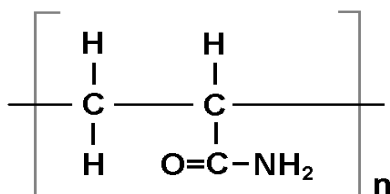
Os floculantes são, em sua maioria, polímeros sintéticos solúveis em água, podendo conter carga catiônica ou aniônica. As poliacrilamidas (PAM) são constituídas por unidades repetidas de acrilamida e seus derivados, e têm sido usadas como eficientes floculantes por muitos anos, sendo típico a escolha de polímeros de elevada massa molecular que possuam grupos carregados com sinal diferente da superfície da partícula. Assim, haverá uma forte interação eletrostática entre os grupos ao longo da cadeia do polímero e os flocos ou partículas (Entry et al., 2002).

De acordo com Biggs *et. al.* (2000), a escolha de um polímero de elevada massa molecular implicará na ocupação de um grande volume na solução, tornando-o apto a interagir com mais de uma partícula, aumentando-se assim, o tamanho dos flocos.

#### 3.3.5 Polímeros a base de poliacrilamida (PAM)

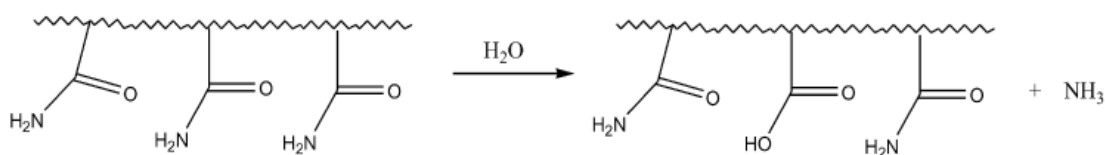
Os polímeros a base de poliacrilamida (catiônicos ou aniônicos) são polieletrólitos com massas moleculares entre 12-15 Mg.mol<sup>-1</sup> (mais de 150.000

monômeros de acrilamida por molécula, Figura 1), comercialmente disponíveis na forma sólida (granular) necessitando de intensa agitação durante a dissolução em concentrações recomendadas entre 0,25 e 1,0% (m/v) para uma dissolução satisfatória, sendo eficientes em dosagens muito baixas, por exemplo, para a clarificação de águas brutas, entre 0,1 e 1,0 ppm (ou mg.L<sup>-1</sup>).



**Figura 1.** Fórmula dos meros de acrilamida que formam a PAM (de Sena, 2005).

Estes polímeros, em geral, são efetivos dentro de uma ampla faixa de pH, onde características aniônicas permitem a neutralização de cargas positivas presentes na superfície das partículas suspensas em meio aquoso, e vice-versa. Além disso, por efeitos de adsorção e formação de pontes intermoleculares de partículas em suspensão, é possível formar flocos maiores que serão mais facilmente separados do meio (Biggs et al., 2000).



**Figura 2.** Hidrólise da poliacrilamida (Caulfield et al., 2003a).

Embora sua utilização em plantas de tratamento de efluentes como um coadjuvante de coagulação seja altamente eficiente, pouca atenção vem sendo dada a sua possível degradação ou formação de compostos de degradação ou intermediários. Caulfield et al. (2002) verificou que PAMs com elevada estabilidade a temperatura e luz fluorescente, quando expostas a irradiação UV liberavam quantidades substanciais de monômeros de acrilamida (CH<sub>2</sub>=CH-CONH<sub>2</sub>) por fotólise direta, uma neurotoxina carcinogênica que

possui elevada toxicidade ao homem e ao meio ambiente (Friedman, 2003). Ainda, Kurenkov et al. (2002) verificou que a PAM, seus monômeros e copolímeros possuem baixa taxa de degradação quando submetidos a oxidação por Fenton, e o rearranjo destes produtos de degradação pode levar a formação de compostos de elevada toxicidade.

### **3.4 Processos de separação por flotação**

A flotação é um processo de separação de partículas, agregados ou gotículas (óleos/orgânicos emulsificados em água) via adesão a bolhas de ar. As unidades, formadas por bolhas e partículas (ou gotículas), apresentam uma densidade aparente menor do que no meio aquoso e “flutuam” ou “flotam” até a superfície de um tanque (célula de flotação) ou interface líquido/ar, onde são removidos (Rubio e Mاتيolo, 2003).

O uso da flotação tem um grande potencial devido à alta eficiência de equipamentos atualmente disponíveis. Outra vantagem é a baixa geração de lodo pelo processo, mesmo havendo a desvantagem de um maior gasto energético com a aeração e a remoção do lodo por pás.

No entanto, a flotação é um processo físico-químico complexo, onde inúmeras variáveis afetam a sua eficiência. O tamanho das bolhas, assim como o tamanho das partículas (incluindo as gotículas), são umas das variáveis físicas de maior impacto no processo. Em qualquer sistema de flotação existe uma faixa de tamanho de partículas, que determina a distribuição de tamanho de bolhas para que a “captura” destas seja maximizada (Rubio et al., 2002). Os principais tipos de flotação são a flotação por aeração simples (FAS), onde o ar é diretamente injetado à pressão atmosférica, não havendo controle sobre tamanho das bolhas, e principalmente, a flotação por ar dissolvido (FAD), onde o ar é dissolvido no efluente a ser tratado em um reservatório sob pressões elevadas (entre 3 e 6 atm), e ao ser liberado à pressão atmosférica ocorre a formação das microbolhas responsáveis pela eficiência do processo.

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) é um método rápido e eficiente de separação de material particulado de efluentes industriais, sendo mais rápido que a sedimentação e produzindo menores volumes de lodo, mais compacto e de menor umidade (Lovett e Travers, 1986). Estudos posteriores mencionam que a remoção de matéria orgânica por este processo pode ser elevada para acima de 95%, se uma correta homogeneização for realizada, e se o processo de flotação tiver seus principais parâmetros sob controle, como, diâmetro das bolhas, maior tempo de contato entre os reagentes e o efluente, entre outros (Rubio et al, 2002; Couto et al., 2004; de Sena et al., 2008b).

### **3.5 Processos de Oxidação Avançada (POAs)**

Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio estão cada vez mais sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados. Estes tratamentos são chamados de Processos de Oxidação Avançada (POAs), e como exemplo, pode-se citar os processos Fenton e foto-Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ .

Os POAs são amplamente utilizados na Europa, principalmente a ozonização, para a desinfecção de água potável. Processos de oxidação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio) e  $\text{O}_3$  (ozônio) possuem um alto poder oxidante e ação não seletiva, embora sejam bastante instáveis, decompondo-se rapidamente pela ação do calor em razão da fraca ligação entre os radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), e entre o oxigênio atômico ( $\text{O}\bullet$ ) e a molécula de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), respectivamente (Teixeira e Jardim, 2004; Gogate e Pandit, 2004; Vargas, 2008; Tambosi, 2008). A Tabela 3 mostra o potencial de oxidação para os diferentes oxidantes comumente utilizados em processos oxidativos avançados.

Os POAs envolvem a geração do radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), que ataca as moléculas orgânicas pela remoção de átomos de hidrogênio ou pelo ataque às ligações duplas ou triplas. As moléculas orgânicas podem ser totalmente

mineralizadas a CO<sub>2</sub> e água, e na presença de heteroátomos, a seus respectivos sais. POAs são caracterizados por alcançarem requerimentos bastante específicos para diferentes tratamentos, através de diversos processos, incluindo a oxidação fotocatalítica (UV na presença de catalisadores), reagente Fenton (íons Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), e oxidação química (uso de O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Sarria et al., 2002).

**Tabela 3.** Potencial de oxidação eletroquímica (POE) para alguns oxidantes usados no tratamento de águas e efluentes (Schrunk, 2003 – modificado)

Agente Oxidante	POE (V)
Flúor, F <sup>-</sup>	3,03
Radical hidroxil, •OH	2,80
Oxigênio (atômico), •O	2,42
Ferrato(VI), FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,20 <sup>a</sup>
Ozônio, O <sub>3</sub>	2,08
Peróxido de hidrogênio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Permanganato, MnO <sub>4</sub>	1,68
Dióxido de cloro, Cl <sub>2</sub>	1,57
Cloro, Cl <sup>-</sup>	1,36
Oxigênio (molecular), O <sub>2</sub>	1,23
Ferro(III), Fe <sup>3+</sup>	0,70 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Jiang and Lloyd (2003) e Sharma et al. (2006).

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (Fe, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxil (•OH) com reatividade inferior apenas ao flúor (Schrunk et al., 2005).

O processo que combina peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (UV) é um dos POAs mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em diversos tipos de águas e efluentes

industriais. O processo combinado entre  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido à maior produção de radicais hidroxil (Petrovic et al., 2003). Já o reagente Fenton baseia-se na geração de radicais hidroxil a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), em condições ácidas (Schrack et al., 2005).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), os POAs apresentam uma série de vantagens, destacando-se as seguintes:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré- e pós-tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final de lodo;
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar co-produtos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

As características e detalhes intrínsecos de alguns dos principais processos de oxidação avançada são descritos a seguir.

### 3.5.1 Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Dentre os processos fotoquímicos utilizados no tratamento de águas e efluentes, é necessário ressaltar o uso em conjunto de dois agentes oxidantes



bastante conhecidos, o peróxido de hidrogênio e a irradiação ultravioleta. O uso deste sistema homogêneo de tratamento, semelhante aos demais processos citados anteriormente, baseia-se na formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  (Vargas, 2008).

O processo de oxidação usando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , é um dos processos oxidativos avançados mais utilizados no tratamento de águas contaminadas, destacando-se entre suas vantagens: a não formação de lodo, expressiva redução da DQO, facilidade no manuseio, custos reduzidos nos processos de descolorização dentre outras (Alaton et al., 2002).

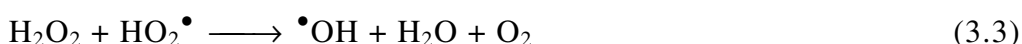
O uso de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  tem se mostrado efetivo no processo de desinfecção de efluente secundário, na remoção de cor e contaminantes orgânicos dissolvidos (Machairas, 2004; Ahn et al., 2005). Segundo Teixeira e Jardim (2004), o mecanismo de geração dos radicais hidroxil através da fotólise do peróxido de hidrogênio com UV, resulta na formação de dois  $\bullet\text{OH}$  a partir de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , havendo a possibilidade de ocorrer a recombinação destes radicais voltando a formação da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



As lâmpadas de baixa pressão de mercúrio, usadas tipicamente para produzir radiação UV, não são a melhor escolha quando se busca utilizar o método de oxidação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  para o tratamento de águas, visto que, a adsorção máxima da radiação UV pelo peróxido de hidrogênio ocorre em 220nm e o coeficiente de extinção molar do  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 254 nm é reduzido. Assim, há a necessidade de se utilizar altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para se obter o número de radicais hidroxil suficientes para o processo (U.S. EPA, 1998).

Um dos fatores que devem ser considerados ao se trabalhar com o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , é o pH da reação. Reações que ocorrem em pH básico, entre a forma dissociada do peróxido de hidrogênio  $\text{HO}_2\bullet$  e radicais hidroxil são duas ordens de magnitude mais rápidas do que as com o peróxido de hidrogênio (Schrack, 2003).

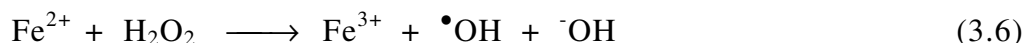
De acordo com Tambosi (2005), em excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de  $\bullet\text{OH}$ , acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. Os radicais  $\bullet\text{OH}$  são suscetíveis de recombinar-se ou de reagir de acordo com as equações 3.2 a 3.5:



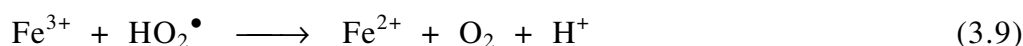
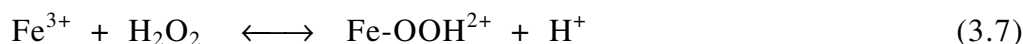
As reações (3.2) e (3.5) consomem  $\bullet\text{OH}$  e diminuem a probabilidade de oxidação, portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para evitar um excesso que poderia retardar a degradação. A estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  varia em função do pH e da temperatura. Em altas temperaturas e em meio alcalino há o favorecimento da sua decomposição.

### 3.5.2 Processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

O reagente Fenton baseia-se na geração de radicais hidroxil a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), em condições ácidas. Esta reação tem este nome por ter sido Fenton quem a observou pela primeira vez em 1894 (Tambosi, 2005).



Íons férricos  $\text{Fe}^{3+}$  também podem reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em uma reação denominada Fenton-modificada (equações 3.7 a 3.9), regenerando íons ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$  e assim suportando o processo Fenton (Pérez et al., 2002).



Além disso, o peróxido de hidrogênio também pode reagir com radicais  $^\bullet\text{OH}$ , atuando tanto como um iniciador como também um sequestrador. Quando comparados com radicais  $^\bullet\text{OH}$ , os radicais hidroperoxil  $\text{HO}_2^\bullet$  têm potencial de oxidação menor (Schrack, 2003).

As reações de oxidação de composto oxidável genérico são representadas nas equações (3.10) e (3.11).



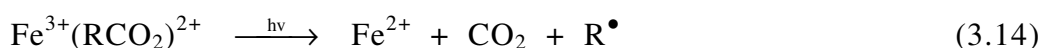
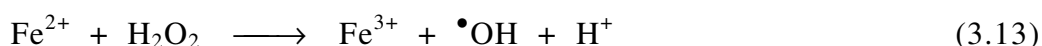
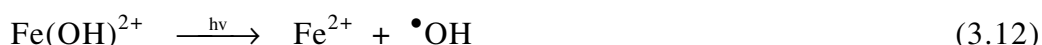
Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (Kang e Hwang, 2000; Schrack, 2003; Vargas, 2008).

### 3.5.3 Processos foto-Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

O uso combinado de peróxido de hidrogênio, radiação UV com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  resulta no processo denominado foto-Fenton. Esta técnica produz uma quantidade superior de radicais hidroxil se comparado ao processo Fenton convencional ou a fotólise, promovendo assim altas taxas de degradação de poluentes (Gogate e Pandit, 2004).

Na presença de certos ligantes orgânicos, como ácidos carboxílicos, o  $\text{Fe}^{3+}$  pode formar complexos estáveis ou pares iônicos associados que exibem bandas de transferência de carga do ligante ao metal no espectro do UV visível, que são fotoquimicamente ativos e geram  $\text{Fe}^{2+}$  por irradiação (Domènech et al., 2001). Contudo, ao se adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$  à redução fotoquímica do complexo  $\text{Fe}^{3+}$  se junta à reação Fenton. O uso conjunto do  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  para fotodegradação de contaminantes tem demonstrado alta eficiência devido a alta regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  via foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$ , similarmente à reação Fenton (Rodríguez et al., 2005; Selvam et al., 2005).

As razões para o efeito positivo da irradiação sobre a taxa de degradação dos contaminantes incluem a foto-redução do íon férrico  $\text{Fe}^{3+}$  a íon ferroso  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 3.12), que produzem radicais  $\bullet\text{OH}$ . Esta reação é considerada responsável pelo enriquecimento dos efeitos oxidativos. Através de um processo cíclico, o  $\text{Fe}^{2+}$  regenerado pode reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 3.13) gerando radicais hidroxil adicionais. (Rodríguez et al., 2005; Nogueira et al., 2005; Vargas, 2008).



A maior vantagem associada ao processo foto-Fenton é a simplicidade na operação podendo-se operar em condições normais de temperatura e pressão, havendo ainda possibilidade do uso de energia solar, o que pode acarretar em uma redução de custos no processo, principalmente quando se opera em larga escala (Shemer et al., 2006; Nogueira et al., 2005).

#### 3.5.4 Ozonização

O ozônio é um gás com alto poder oxidante (2,08 V). Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, se decompõe rapidamente a oxigênio atômico e molecular. O ozônio tem sido estudado há muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos, pois é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável (Schrank, 2003).

Dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas equações (3.15) e (3.16).



A decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio alcalino), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos. A reação direta (ataque eletrofílico pelo ozônio molecular) é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos (OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta é não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos a uma velocidade

muito maior do que os mais conhecidos agentes oxidantes, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o próprio  $\text{O}_3$  (Tambosi, 2008).

### **3.6 Radiação UV**

A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser dividida em (Teixeira e Jardim, 2004):

- UV vácuo – 40 a 200 nm;
- UV C – 200 a 280 nm;
- UV B – 280 a 315 nm;
- UV A – 315 a 400 nm;

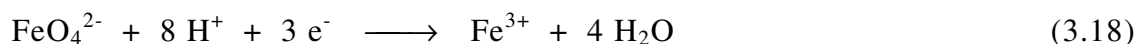
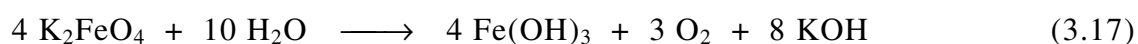
Normalmente este método é utilizado para a desinfecção de água, sendo pouco estudado para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes líquidos (Schrang, 2003). Este método é baseado no fornecimento de energia na forma de radiação ultravioleta, a qual é absorvida por moléculas de compostos recalcitrantes que passam para estados mais excitados e tem tempo suficiente para promover as reações (Esplugas et al., 2002).

A radiação UV também pode ser usada para a degradação de compostos orgânicos juntamente com sistemas de oxidação avançada, no entanto, alguns autores citam a degradação de compostos usando apenas a radiação UV (Schrang, 2003). De maneira geral, ela é usada para gerar radicais hidroxil em POAs, tais como fotoperoxidação, foto-Fenton e diversos processos fotocatalíticos.

### **3.7 Ferrato de Potássio**

O ferrato de potássio ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) é um poderoso oxidante/coagulante sob amplas faixas de pH, e pode ser usado no tratamento de águas e efluentes. Em solução, o íon  $\text{FeO}_4^{2-}$  (Ferrato(VI) ou  $\text{Fe}^{6+}$ ) possui 4 átomos de oxigênio com alto grau de “caráter de covalência equivalente” (Sharma, 2002a). Sob condições ácidas, o potencial de oxidação do íon ferrato é maior que o do ozônio e de outros oxidantes, sendo inferior apenas ao oxigênio atômico e ao radical hidroxil (ver Tabela 3).

O íon ferrato é reduzido rápida e exotermicamente a íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e oxigênio em pH ácido. Em pH alcalino, os oxigênios ligantes do íon ferrato são reduzidos de forma lenta, enquanto o material orgânico é oxidado, formando principalmente o hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que possui ação coagulante, como mostram as reações 3.17 e 3.18.



Até o momento, poucos trabalhos têm sido publicados quanto ao potencial do Ferrato(VI) como oxidante/coagulante para tratamento de águas e efluentes, e em relação aos seus mecanismos de ação, ainda há muito a ser compreendido. Em relação à oxidação de compostos emergentes com Ferrato(VI), Sharma et al. (2006) estudou a sua aplicação para a oxidação de sulfametoxazol, um antibiótico usado em todo o mundo, que possui severos efeitos tóxicos ao meio ambiente, alcançando a degradação deste composto sem identificar nenhum composto de degradação gerado durante o processo.

### 3.8 Poluentes orgânicos persistentes no efluente

Embora os POAs venham ganhando espaço nas estações de tratamento de águas e efluentes, diversos trabalhos abordam o risco da formação de

compostos persistentes de difícil degradação, inclusive compostos carcinogênicos. O MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, classificou alguns desses contaminantes, tais como parasiticidas (aldrin, BHC, clordane e dieldrin), antibióticos (penicilina, estreptomicina, cloranfenicol, tetraciclina, eritromicina, oxitetraciclina, e amoxiciclina), promotores de crescimento (dietilestilbestrol-DES, zeranol, trembolona, hexestrol e dienestrol), entre outros. Esses contaminantes seguem para as estações de tratamento de efluentes através dos diversos processamentos da indústria de carnes, como higienização, abate, processamento de carcaças, etc. No entanto, alguns antibióticos (penicilina, estreptomicina, tetraciclina, eritromicina, oxitetraciclina e amoxiciclina) e alguns promotores de crescimento (DES, zeranol e trembolona) são permitidos pela legislação brasileira, mas sobre uso e dosagens bastante restritos, não sendo autorizados, por exemplo, para a engorda de animais de abate (MAPA, 2006).

Outros contaminantes, entre eles os ftalatos, plastificantes e metais pesados, pertencem a uma classe de substâncias e elementos químicos agregados a uma série de produtos comuns de consumo. Em 1994, perto de 87% de todo o ftalato produzido nos EUA foi utilizado como aditivo, na forma de plastificantes ou como agentes amaciadores de produtos de vinil, entre eles o PVC. Os produtos de consumo de PVC, ou vinil, amaciados podem conter mais de 40% de seu peso em ftalato. A sociedade está largamente exposta aos ftalatos porque o PVC é um plástico amplamente disseminado na fabricação de acessórios domésticos (por exemplo, piso, papel de parede e outros), utensílios médicos (como cateteres, bolsas de sangue e soro), itens infantis (mamadeiras, brinquedos para apertar, colchonetes para troca de fraldas, mordedores), para embalagens (filme transparente, garrafas descartáveis) e em instalações industriais (HCWH, 2002).

Pesticidas não são usados em indústrias de processamento de carnes, no intuito de se prevenir o risco de contaminação do produto, com exceção aos rodenticidas, comumente utilizados em estações específicas, externamente ao processo produtivo. No entanto, pesticidas são topicamente utilizados em bovinos, suínos e aves para controle de ectoparasitas, permanecendo por longos



períodos em penas, pelos e na pele dos animais abatidos. Alguns pesticidas são considerados como poluentes prioritários: carbaril, cipermetrina e diclorvos (U.S. EPA, 2004).

Assim como os metais pesados, ftalatos, plastificantes e pesticidas são compostos extremamente tóxicos em diversos ambientes, bioacumulativos em cadeias alimentares e geralmente, não são removidos por tratamentos convencionais.

A maioria destes compostos se apresenta sob concentrações muito baixas tanto nos efluentes (entre  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{ng/L}$ ) como no tecido dos animais (entre  $\mu\text{g/kg}$  a  $\text{ng/kg}$ ), por isso, a complexidade destas análises é um grande desafio, o que envolve um eficiente processo de preparação de amostras, bem como a disposição de instrumentos analíticos de altíssima sensibilidade, seletividade e especificidade, além de pessoal qualificado. Para uma detalhada caracterização destes compostos persistentes de difícil degradação, equipamentos como GC-MS e LC-MS<sup>n</sup>, são indispensáveis para a detecção destes em diferentes tipos de amostras sob baixíssimas concentrações.

### **3.9 Lodo Frigorífico (LF)**

O lodo frigorífico (LF), ou lodo da indústria de processamento de carnes, um dos objetivos deste estudo, é a biomassa obtida a partir do tratamento físico-químico de efluentes frigoríficos por flotação, sendo removido por raspagem através de pás (de Sena, 2005).

Na aplicação de tratamentos físico-químicos em efluentes, sabe-se que uma grande quantidade de lodo é gerada, e isso deve ser levado em conta para o uso ou tratamento subsequente, bem como, a escolha de um determinado coagulante e o volume de lodo produzido por este.

O LF produzido no tratamento físico-químico de efluentes da indústria de carnes é devido à grande quantidade de matéria orgânica e de sólidos suspensos que são removidos, e por compostos formados pelo uso de

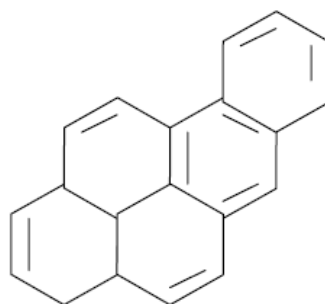
coagulante, sendo este, a substância responsável pela agregação de praticamente todos os sólidos do lodo. O LF é considerado como uma biomassa de alto poder calorífico (entre 26,1 a 28,2 MJ/kg), essencialmente de origem orgânica, podendo-se gerar energia através da sua combustão direta, sendo esta, uma alternativa para a redução do impacto ambiental causado pelas indústrias de carnes, devido ao grande volume de sólidos gerados, além da redução de custos para disposição final adequada destes resíduos.

Para a avaliação das possíveis rotas de utilização e disposição, a caracterização da composição deste resíduo é de fundamental importância. Entre os principais poluentes prioritários de efluentes de indústria de carnes e de seus resíduos sólidos, encontram-se os metais pesados, HPAs, PCBs e dioxinas e furanos (PCDD/F) (U.S. EPA, 2004).

### 3.9.1 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs)

Os HPAs (ou PAH, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) constituem um dos maiores grupos de compostos orgânicos semi-voláteis (SVOC), micropoluentes presentes em gases, e encontram-se fortemente ligados às partículas sólidas originadas dos processos de combustão. Compõem um grupo de centenas de compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis carbônicos (2 a 8 anéis) derivados do benzeno, e seus baixos valores de pressão de vapor resultam em grande afinidade com material particulado, estando mais comumente associados à fase sólida do que à fase gasosa. Benzo[a]pireno equivalente é definido como a soma da concentração de um determinado HPA ( $C_{HPA}$ ) multiplicada pelo coeficiente de equivalência ( $CE_{HPA}$ ), para cada HPA presente, individualmente (Virmond, 2007).

$$\text{Benzo[a]pireno equivalente} = \sum [C_{HPA} \times CE_{HPA}] \quad (3.19)$$



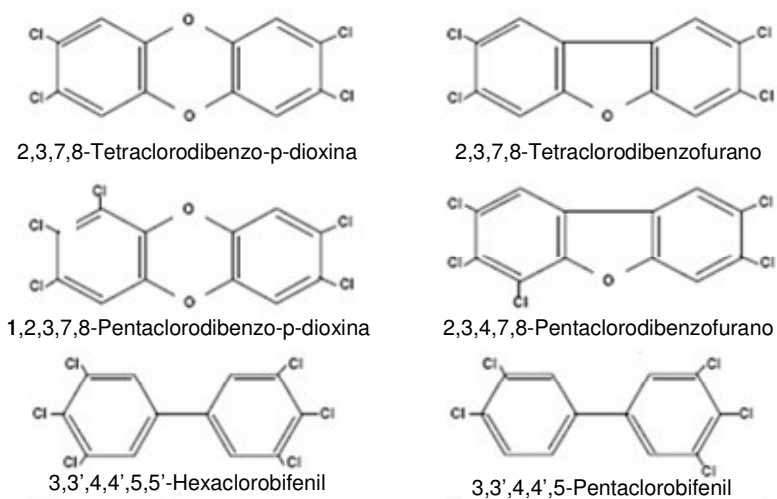
**Figura 3.** Estrutura química do Benzo[a]pireno.

### 3.9.2 Dioxinas e furanos (PCDD/F)

As dioxinas e furanos são detectadas em todas as matrizes ambientais: solo, sedimentos, água, animais e plantas. A combustão de madeira é fonte considerada responsável por porcentagem significativa das emissões desses compostos.

Cada um desses compostos, incluindo os 75 isômeros de *Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin (PCDD)* e os 135 *Polychlorinated Dibenzofuran (PCDF)* conhecidos, representa uma série complexa de compostos presentes em emissões gasosas da combustão de matéria orgânica na presença de compostos clorados, e alguns desses isômeros, ainda que em concentrações-traço, têm se mostrado extremamente tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos em diferentes pesquisas, além de estarem relacionados à supressão do sistema imunológico, endócrino e reprodutivo dos seres humanos (Chagger et al., 1998).

A toxicidade depende por um lado do número dos átomos de cloro substituindo o hidrogênio (números 1 a 8) e por outro da posição dos átomos do cloro na molécula (posições 1 a 8) (Figueira e Gomes, 2003).



**Figura 4.** Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD e compostos relacionados.

A 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxina) é a dioxina de referência para essa classe de compostos. O sistema de Toxicidade Equivalente (TEQ) tem sido utilizado para correlacionar a toxicidade dos diversos compostos do grupo das dioxinas e dos furanos, com aquela considerada mais tóxica, ou seja, a 2,3,7,8-TCDD, tomada como valor 1 (um). Assim, cada composto deve ter sua participação absoluta multiplicada pelo fator de equivalência, e a soma desses valores para todos os *PCDD* e *PCDF* presentes resultará na toxicidade total relativa à 2,3,7,8-TCDD (Chagger et al., 1998 *apud* Virmond, 2007).

Sua formação é resultado de combustões incompletas de matéria orgânica, ocorrendo à temperatura de reação entre 200°C e 600°C, exigindo ainda, em geral, a presença de compostos orgânicos como fenol, clorobenzenos, cloro e de um catalisador (por exemplo, cobre) (Ross et al, 1989 *apud* Virmond, 2007).

Embora o mecanismo de formação de dioxinas ainda não esteja totalmente elucidado, duas principais rotas são consideradas. A primeira refere-se à síntese *de novo*, que sugere reações heterogêneas catalisadas de fontes de carbono, oxigênio e cloro formando dioxinas em temperaturas entre 300°C e 325°C nas zonas de pós-combustão (Chagger et al., 1998).

### 3.9.3 Bifenilas policloradas (PCBs)

Os PCBs (sigla em inglês para *Polichlorinated Biphenyls*), ao contrário das PCDD/Fs, foram produzidos intencionalmente dadas as suas propriedades físico-químicas que lhes conferem um vasto leque de aplicações. Por serem praticamente incombustíveis, com baixa pressão de vapor a temperatura ambiente, baixa volatilidade e solubilidade, boa estabilidade térmica e química, e resistentes às bases e ácidos, foram amplamente utilizados como fluidos dielétricos em transformadores e condensadores, em adesivos, óleos de corte, lubrificantes hidráulicos, tintas, etc. (Figueira e Gomes, 2003).

Eles pertencem a um grupo de poluentes orgânicos persistentes (POPs) que consiste num total de 209 congêneres deferindo apenas no número e posição dos átomos de carbono ligados aos dois anéis aromáticos (Storelli et al., 2003). Embora os PCBs sejam considerados poluentes prioritários, eles não são comumente encontrados em efluentes de indústria de carnes. No entanto, um trabalho realizado no estado do Rio Grande do Sul, detectou concentrações de PCBs entre 8 e 249 ng/g de gordura animal em carnes e derivados (Costabeber et al., 2006).

Devido à elevada lipoafinidade, os PCBs se ligam a componentes lipídicos de tecidos animais, e acumulam-se através da cadeia alimentar. São bastante estáveis, e de difícil degradação, e alguns dos efeitos tóxicos destes compostos são irritações agudas nos olhos e na pele, deterioração do fígado, neuropatias em humanos e animais, e aumento do risco de diversos tipos de câncer (WHO, 1993).

### 3.9.4 Metais Pesados

Um grande número de metais, oriundos de diferentes fontes contaminantes, pode estar presente em efluentes de indústrias de processamento

de carnes. Dentre as principais fontes, estão os sistemas de suprimentos e distribuição de água, equipamentos, agentes sanitizantes e de limpeza, além dos próprios equipamentos de tratamento de efluentes. Além disso, alguns metais como arsênio, cobre e zinco são ocasionalmente adicionados à rações como suplementos minerais ou estimulantes de crescimento (U.S. EPA, 2004)

Os seguintes metais são considerados como poluentes prioritários em efluentes de indústria de processamento de carnes: antimônio, arsênio, bário, boro, cádmio, cromo, cobalto, chumbo, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, prata, titânio, vanádio e zinco. Estes metais são extremamente tóxicos ao fitoplâncton, zooplâncton, plantas aquáticas e algumas espécies de animais, incluindo peixes. São bioacumulativos em cadeias alimentares, e apresentam riscos quando presentes em águas de superfície utilizadas como fonte de suprimento de água para consumo humano ou animal.

Embora alguns processos sejam capazes de remover boa parte destes metais através da adsorção a sólidos, tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais geralmente não são intencionalmente dimensionados para a remoção destes elementos, necessitando-se assim, de tratamentos posteriores de maior eficiência para a completa remoção destes dos efluentes tratados (U.S. EPA, 2004).

## **4 Materiais e Métodos**

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e também no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Pesquisas de Água e Meio Ambiente da Universidade Técnica de Aachen (ISA/RWTH-Aachen), Alemanha.

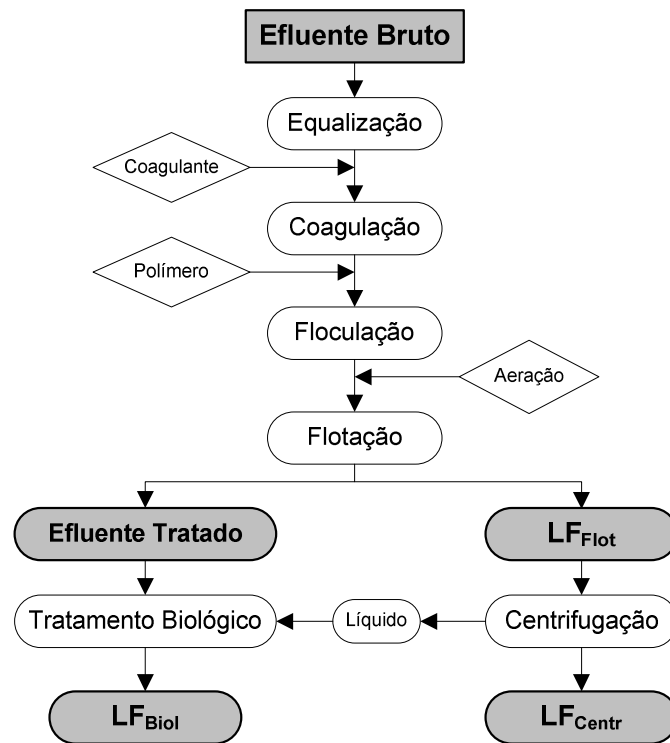
### **4.1 Modo de coleta e conservação do efluente para os testes**

O efluente foi coletado de uma estação de tratamento de efluentes, na entrada do flotador de um tratamento físico-químico, após o peneiramento, em uma indústria de processamento de carnes (aves e suínos) do estado de Santa Catarina, com suas características físico-químicas inalteradas. As coletas foram realizadas em bombonas de polietileno, com capacidade para 25 litros, e levadas até o Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), EQA/CTC/UFSC, para a realização dos testes e procedimentos de concentração analítica, a fim de se evitar grandes modificações nas características do efluente com o passar do tempo.

### **4.2 Caracterização dos resíduos da indústria de carnes**

A caracterização dos resíduos estudados neste trabalho considerou o conhecimento das variáveis concernentes ao tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes, englobando as características físico-químicas e biológicas da água e do efluente, bem como a caracterização do lodo gerado na estação de tratamento. A Figura 5 apresenta um fluxograma resumido

da estação de tratamento de efluentes e a geração dos diferentes resíduos na indústria de carnes onde os mesmos foram coletados para análises.



**Figura 5.** Fluxograma do tratamento de efluentes e obtenção de lodo.

#### 4.2.1 O efluente

As análises de águas e efluentes seguiram os procedimentos descritos pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (Apha, 1995). Foram analisados a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) (5 dias), carbono orgânico total (COT), turbidez, cor, sólidos totais (ST), fixos (SF), voláteis (SV), fósforo (total e ortofosfatos), nitrogênio total e amoniacal e peróxido residual, tanto para o efluente não tratado como para o efluente tratado por flotação e processos de oxidação avançada (POAs).



#### 4.2.2 O lodo

Foi efetuada a caracterização dos diferentes lodos de frigorífico (LF) obtidos a partir do tratamento de efluentes da indústria de carnes (lodo frigorífico da flotação (LF<sub>Flot</sub>), após a centrifugação (LF<sub>Centr</sub>) e do tratamento biológico (LF<sub>Biol</sub>)). Estes resíduos foram coletados dentro das instalações de uma indústria de processamento de carnes do Estado de Santa Catarina, com o intuito de se avaliar o potencial poluidor destes resíduos, bem como a destinação apropriada aos mesmos. O lodo obtido pelo tratamento físico-químico de efluentes (LF<sub>Flot</sub> e LF<sub>Centr</sub>) também será posteriormente avaliado como fonte energética. Os três lodos obtidos (Figura 5) foram caracterizados quanto à composição de HPA, PCB, PCDD/F e elementos traços (metais pesados e nutrientes) por técnicas de HPLC-Fluorescência, GC-ECD, GC-MS e Absorção Atômica, respectivamente, nas instalações do ISA/RWTH-Aachen (Alemanha), seguindo a metodologia padrão. Detalhes sobre esses procedimentos analíticos são descritos em detalhes em Fytianos e Schröder (1997) e Loutfty et al. (2007).

##### *4.2.2.1 Análise de elementos traços (metais pesados e nutrientes)*

As concentrações de elementos traços (incluindo metais pesados e nutrientes) foi determinada após a digestão total da fração orgânica seguida por secagem e peneiramento (abertura da malha de 2 mm), consecutivamente, as amostras foram submetidas a digestão por oxidação em solução ácida contendo  $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$  (v/v) em cilindro de Teflon<sup>®</sup> por meio de um forno de microondas (Multiwave 3000, Austria) sob temperatura e pressão controladas. As concentrações dos elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S and Zn foram determinadas por ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometer), de acordo com a norma DEV (1999) usando o equipamento Perkin Elmer Optima 5300 DV ICP-OES. Todos os padrões de elementos aplicados para as curvas de calibração continham a

mesma matriz de ácidos usados na preparação das amostras. Resultados apresentaram satisfatória exatidão analítica (estimada como >95%) e precisão (confirmada por amostras em triplicata,  $n \geq 3$ ).

#### *4.2.2.2 Análises de PCBs and HPAs*

Aproximadamente 2 g de amostra seca foi “surrugada/contaminada” com 10 µl de uma mistura de congêneres de PCB (EPA-8082) antes da extração por Soxhlet em 200 ml de hexano por um período de 20 h. Após extração, as amostras foram reduzidas (em volume) pela aplicação de roto-evaporação antes do ajuste de volume para 50 ml com hexano. 5 ml desta amostra foi utilizada para análise de PCB enquanto os 45 ml restantes foi usado para as análises de HPA.

O procedimento de “clean-up” para PCBs consistiu na passagem da amostra através de uma coluna contendo nitrato de prata/sulfato de sódio anidro a fim de remover a água restante e os compostos sulfurosos da amostra. Após o “clean-up”, as amostras de PCB foram evaporadas e reconstituídas para 1 ml para as análises em GC-ECD (cromatografia a gás-detector de captura de elétrons) (DEV, 1999). Para as separações dos PCBs, a coluna DB-5, espessura do filme de 0.25 µm (30 m x 0.25 mm I.D.) foi utilizada.

Para as análises de HPAs, as amostras foram manipuladas de acordo com a metodologia EPA-8310, usando-se padrões para caracterização e quantificação. As análises foram realizadas com o auxílio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC; coluna: CS PAH-III; 250 mm, 4 mm I.D.) acoplado a detectores de fluorescência e UV (para detecção do acenaftileno), ambos em série.

#### *4.2.2.3 Análise de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF)*

Aproximadamente 10 g de amostra de lodo seca foi “surrugada/contaminada” com 10 µl de uma solução padrão contendo 2,5 ng de  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD e  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF de cada 2,3,7,8-congêneres substituído. As amostras foram extraídas com 400 ml de tolueno em extrator Soxhlet por 48 h. Após extração, as amostras foram reduzidas (em volume) pela aplicação de roto-evaporação antes de serem aplicados sob percolação em três diferentes colunas reativas (sílica de multicamada, adsorventes a base de alumina e PX-21, respectivamente) para remoção de toda matriz orgânica dissolvida no extrato de tolueno (entre eles, lipídeos, PCBs, compostos sulfurosos e outros interferentes). Os eluatos foram concentrados primeiro por roto-evaporação até um volume próximo de 0.5 ml. Após transferência para as cápsulas, a solução foi evaporada em nitrogênio  $\text{N}_2$ . O resíduo presente na cápsula foi re-dissolvido em 100 µl tolueno contendo 2 ng de  $^{13}\text{C}_6^{12}\text{C}_6$ -1,2,3,4-tetracloro-dibenzo-p-dioxina como padrão de quantificação antes das análises em GC-MS.

As análises de PCDD/PCDF foram realizadas usando-se uma cromatógrafo a gás de alta resolução (HP 6890, USA) acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução (HRGC-HRMS) (MS, MAT 95 XL, Finnigan, Germany) operando em modo de ionização por impacto de elétrons (EI+). Uma coluna DB-5 MS com um filme de 0.1 µm (60 m x 0.25 mm I.D.) foi utilizada para as separações analíticas antes do MS. As condições para o HRGC-HRMS foram: gás de arraste: hélio; vazão: 1 ml min<sup>-1</sup>; temperatura de injeção: 280 °C; temperatura de transferência: 280 °C; volume de injeção: 2 µl.

### **4.3 Determinações analíticas**

#### **4.3.1 Análises via espectrofotômetro óptico**

Para as análises físico-químicas de turbidez e cor, utilizou-se os espectrofotômetros Hach DR2000 e HACH DR5000. Os reagentes para as

determinações obedeceram às orientações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 1995).

#### 4.3.2 Determinação de pH

Para as medições de pH, utilizou-se o pH-Metro Digital Sp910T da Sensoglass, com calibração semi-automática.

#### 4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)

A demanda bioquímica de oxigênio do efluente tratado e *in natura* foi determinada usando o método respirométrico (OxiTop, IS6, WTW), de acordo com a metodologia padrão.

#### 4.3.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio do efluente foi medida pelo Método Padrão Colorimétrico de Refluxo Fechado, com K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em meio ácido, contendo Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador e HgSO<sub>4</sub> para eliminar a interferência de cloretos presentes na amostra. As amostras foram diluídas adequadamente, preparadas e digeridas a 150°C por 2h. Resfriavam-se os tubos e a leitura foi feita diretamente em espectrofotômetro. Uma curva de calibração foi preparada utilizando biftalato de potássio como substância padrão.

#### 4.3.5 Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de carbono orgânico total das amostras foi medida através de *kits* HACH (método espectrofotométrico direto, #10129), pela

digestão da amostra em ácido e persulfato. A leitura das amostras foi realizada exclusivamente no espectrofotômetro HACH DR5000. Posteriormente, algumas amostras foram selecionadas e analisadas no TOC-V<sub>CPH/CPN</sub> (Shimadzu Co.), a fim de confirmar os valores obtidos pelo método espectrofotométrico. Tais resultados apresentaram elevada confiabilidade para ambos os métodos.

#### 4.3.6 Peróxido de Hidrogênio residual

As análises de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foram realizadas através do método iodométrico (Kolthoff, 1920), menos susceptível à interferência de compostos orgânicos, sendo que o limite mínimo de detecção era de 10 mg/L.

#### 4.3.7 Nitrogênio e Fósforo

A concentração de nitrogênio total (N), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), nitrato (N-NO<sub>3</sub>), nitrito (N-NO<sub>2</sub>), fósforo total (P) e ortofosfato (P-PO<sub>4</sub>) das amostras foi medida através de *kits* HACH (métodos espectrofotométricos diretos, métodos 10071, 10031 e 8048, respectivamente), pela digestão da amostra. A leitura das amostras foi realizada exclusivamente no espectrofotômetro HACH DR5000.

#### 4.3.8 Análise de série de sólidos

As análises de ST, SF e SV foram realizadas segundo o procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 1995), baseado na secagem de um determinado volume de material a 105 °C, em uma cápsula de porcelana, durante um período de 14 horas ou até peso constante utilizando estufa, e após pesagem, calcinado a 550 °C durante duas horas ou peso constante.

#### 4.3.9 Análise de coliformes

Para a análise e contagem de coliformes totais utilizou-se o kit microbiológico Coligel – 100K, usado para a quantificação bacteriana. Este kit foi adquirido da Hexis Científica S/A.

#### 4.3.10 Análise de toxicidade aguda por *Daphnia magna*

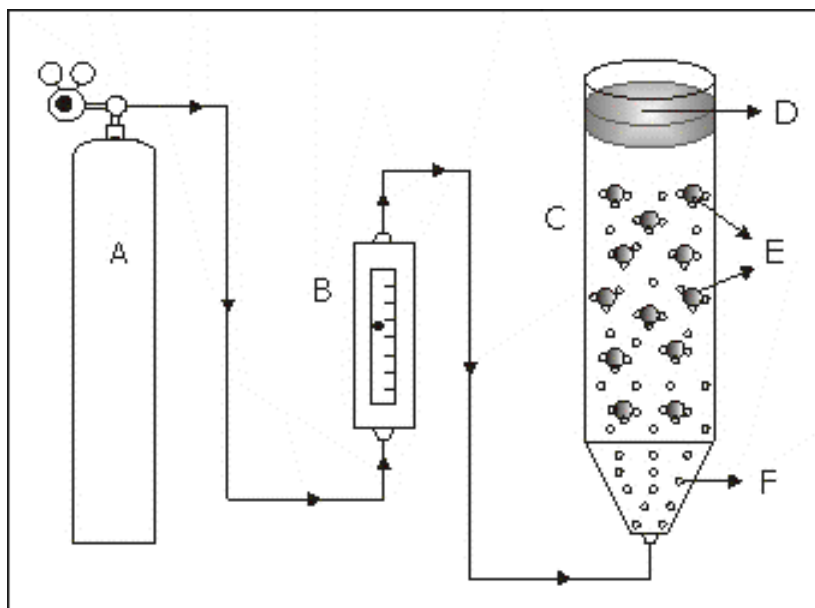
A metodologia de teste agudo com o organismo-teste *Daphnia magna* seguiu o descrito na NBR 12.713, e foi realizado nas instalações do Laboratório de Toxicologia do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

As amostras coletadas foram testadas baseando-se na exposição de neonatos de *Daphnia magna*, de 2 a 24 horas de idade, em diluições da amostra, por um período de 48 horas. Para cada teste foram preparadas 5 diluições (solução-teste) e um controle. As diluições foram preparadas com precisão volumétrica, em progressão geométrica de razão 2. No controle dos testes, a imobilidade aceita foi de no máximo 5%.

### 4.4 Processos de flotação

#### 4.4.1 Flotação por aeração simples (FAS) (batelada)

Ensaios preliminares foram realizados utilizando-se o efluente de uma indústria de abate e processamento de aves para ser tratado pelo processo de flotação simples, utilizando-se um flotador com capacidade volumétrica de 1 litro, aeração ascendente das bolhas, e controle da vazão de ar através de um rotâmetro. Um esquema simplificado da unidade é mostrado na Figura 6.

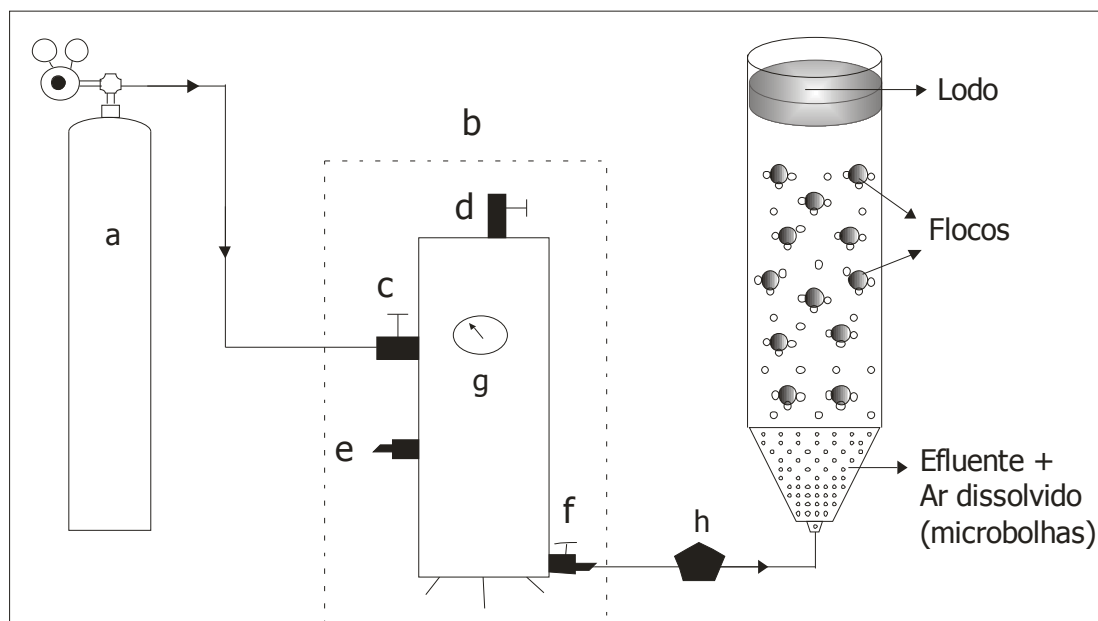


**Figura 6.** Sistema de flotação por aeração simples (FAS):

(A– cilindro de ar sintético; B– rotâmetro; C- célula de flotação; D- lodo; E- flocos; F- bolhas).

#### 4.4.2 Flotação por ar dissolvido (FAD) (batelada)

Para que o efluente tratado atinja níveis aceitáveis para reuso, segundo padrões físico-químicos, foi desenvolvido no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), exclusivamente para o tratamento físico-químico deste, um sistema de flotação por ar dissolvido (Sistema FAD), que já se encontra em funcionamento, de onde testes iniciais foram realizados com o intuito de se obter os ajustes necessários para o controle do sistema. Um esquema simplificado deste processo é descrito na Figura 7.



**Figura 7.** Sistema de flotação por ar dissolvido (FAD):

(a – cilindro de ar sintético; b – Sistema FAD [c – válvula de entrada do ar comprimido; d – válvula de entrada de água/efluente; e – válvula de segurança; f – saída de água/efluente para a célula de flotação; g – manômetro]; h – válvula tipo Nozzle).

Durante os ensaios de flotação por ar dissolvido, água de recirculação era pressurizada dentro do Sistema FAD sob pressões que variavam entre 4 a 6 bar em períodos de 5 a 20 minutos, no intuito de formar microbolhas. A coagulação-floculação era realizada na coluna de flotação, onde, após a liberação do ar dissolvido, ocorria a flotação. Os tempos de flotação variaram entre 5 a 10 minutos.

Para a avaliação da eficiência de separação de matéria orgânica pelo processo de flotação por ar dissolvido, esse parâmetro foi calculado como a função entre a concentração e volume iniciais pela concentração e volume finais na coluna de flotação, utilizando a equação da eficiência de separação  $\eta(\%)$ , como descrito por Couto (2004).

$$\eta (\%) = \left( 1 - \frac{C.V}{C_o.V_o} \right) . 100 \quad (4.1)$$



Onde:

- C e  $C_0$  são as concentrações final e inicial de qualquer parâmetro;
- V e  $V_0$  são os volumes final e inicial de efluente na coluna de flotação.

Embora a medida das concentrações inicial e final dos parâmetros avaliados possam trazer resultados satisfatórios por FAD, a razão ( $V/V_0$ ) na equação 4.1 é usada a fim de se corrigir o fator de diluição provocado pela adição de água saturada de ar ao sistema, que em nossos testes foram de 10 e 20% de recirculação.

#### **4.5 Extração do efluente para análises de GC-MS e LC-MS**

Água ultrapura foi preparada pelo sistema MilliQ (Millipore, MA, USA). Ácido clorídrico (HCl), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), peróxido de hidrogênio 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) eram todos reagentes analíticos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Os solventes diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), metanol (MeOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e acetonitrila (ACN,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) utilizados eram todos de alta pureza (Promochem, Wesel, Alemanha). Hélio (He) e nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) utilizados para cromatografia e evaporação de solventes orgânicos, eram de pureza analítica, e o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) utilizado para a geração de ozônio era de uso medicinal “medical grade purity” (Linde, Alemanha).

Para a realização da caracterização cromatográfica das amostras coletadas, foram utilizados cartuchos para extração em fase sólida (SPE, solid phase extraction) comercialmente disponíveis, Isolute ENV e ENV+ de 1, 3 e 5 mL (IST, Mid Glamorgan, RU) e Bakerbond C18 de 1 e 3 mL (J.T.Baker, Devender, Holanda), para a análise de compostos polares e apolares, respectivamente. Os cartuchos foram condicionados como descrito pelos fabricantes. Os filtros de fibra de vidro usados para o pré-tratamento das amostras de efluentes foram obtidos da Schleicher & Schüll (Dassel, Alemanha). Após a extração, os cartuchos foram eluídos com água ultrapura e

secos com nitrogênio a temperatura ambiente. Os compostos adsorvidos foram dessorvidos e coletados sequencialmente pela aplicação de solventes orgânicos (hexano para análises de GC-MS e metanol para LC-MS).

#### **4.6 Processos de Oxidação Avançada (POAs)**

Tendo como finalidade principal a obtenção de águas com baixos índices de poluentes, o efluente tratado pelo Sistema FAD, bem como as soluções de polímeros catiônicos e aniônicos, foram submetidos a processos de oxidação avançada (POAs), onde foram realizados ensaios com os processos  $H_2O_2$ /UV (foto-peroxidação), Fenton e foto-Fenton, além da oxidação química por Ferrato de Potássio, no intuito de promover uma maior oxidação da matéria orgânica presente no efluente tratado destinado ao reuso.

##### **4.6.1 Tratamento por $H_2O_2$ /UV (foto-peroxidação)**

Os experimentos foram realizados num reator UV com capacidade de 400 mL. Uma lâmpada de 150W de média pressão de mercúrio (Heraeus, Alemanha), dentro de um tubo de quartzo, foi usada como fonte de UV. O tubo de quartzo tem uma parede dupla para o resfriamento com água de modo a manter a temperatura constante (25°C). Foi realizado ajuste para pH 3,0, e a concentração de  $H_2O_2$  (peróxido de hidrogênio, 30%, Merck, Alemanha) adicionada às amostras variava de acordo com as condições pré-estabelecidas para os experimentos. O tempo das reações foi estabelecido em 120 minutos, e as amostragens para análises foram efetuadas em 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de foto-peroxidação.

##### **4.6.2 Tratamento por Fenton e foto-Fenton**

Os experimentos por foto-Fenton foram realizados sob as mesmas condições do tratamento por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (ver item 4.6.1). Foi utilizado sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) para os ensaios com o efluente de indústria de carnes e os polímeros. Para o tratamento por Fenton, apenas sulfato ferroso foi utilizado. Foi realizado ajuste para pH 3,0, para ambos os tratamentos, e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio, 30%, Merck, Alemanha) adicionada às amostras variava de acordo com as condições pré-estabelecidas para os experimentos. O tempo das reações foi estabelecido em 120 minutos, e as amostragens para análises foram efetuadas em 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de reação.

#### 4.6.3 Tratamento por oxidação com Ferrato de Potássio ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ )

Os experimentos por oxidação com Ferrato de Potássio foram realizados sob as mesmas condições dos demais tratamentos, no entanto, utilizando um sistema de teste de jarros para os ensaios. Foi realizado ajuste de pH (que variou de acordo com o pH pré-estabelecido a partir de dados obtidos na literatura científica, entre pH 3,0 e 9,0). O tempo das reações foi estabelecido em 120 minutos, e as amostragens para análises foram efetuadas em 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de reação.

#### 4.7 Síntese do Ferrato de Potássio ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ )

A síntese de Ferrato de Potássio seguiu os procedimentos descritos pela patente # 694948, de Michael D Johnson (Johnson, 1998). O método consiste na mistura de 4,1g de sulfato férrico e 20,1g de monopersulfato de oxona (OXONE™,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{KHSO}_5$ ) reagindo com soluções de 50 ml KOH 6N, seguido de sucessivas filtrações à vácuo em filtros de placa porosa com diâmetro médio de poros de 150, 90 e 40 $\mu\text{m}$ , através da adição de consecutivas quantidades de 50 ml KOH saturado para ocorrer a precipitação e purificação

do  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Por este método, é possível obter de 0,5-1,0 g de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  com pureza variando entre 50 e 80% em termos do íon ferrato ( $\text{FeO}_4^-$ ). Para quantificação do produto sintetizado e cálculo da concentração do íon a ser utilizado nas oxidações, foi utilizado o método espectrofotométrico para calcular a absorvidade molar do íon como igual a  $\epsilon_{510\text{nm}} 1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , para pH acima de 9,0 (Sharma, 2002a). A concentração do íon ferrato foi calculada diretamente pela absorvidade molar através da equação 4.2.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (4.2)$$

onde:

A – Absorbância;

$\epsilon_{510\text{nm}} - 1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

L – comprimento da cubeta (cm);

C – concentração do íon  $\text{FeO}_4^-$  (mol/L).

## 4.8 Técnicas de cromatografia e espectrometria de massa

### 4.8.1 Extração líquido/líquido (ELL)

Para as análises de GC-MS, os extratos de diclorometano e hexano do efluente e do lodo frigorífico foram preparados por ELL. A camada foi separada e seca com sulfato de sódio anidro. Após a redução do solvente orgânico em roto-evaporador (1 mL), estes concentrados foram utilizados para a injeção nos experimentos de GC-MS (Schrack, 2003).

### 4.8.2 Extração em fase sólida (SPE – solid phase extraction)

Os poluentes presentes no efluente foram extraídos usando cartuchos e um sistema de extração em fase sólida (SPE). A eluição e reconstituição dos cartuchos foi realizada com hexano (para experimentos de GC-MS) e metanol (para experimentos de LC-MS) com volume final de 1 mL, e foram usados para os experimentos cromatográficos.

#### 4.8.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

Um cromatógrafo a gás (Thermo, EUA) acoplado ao espectrômetro de massa (Finnigan, Alemanha) operando em modo positivo de impacto de elétrons (EI+) foi usado para as análises. Os dados EI(+) foram adquiridos ajustando as seguintes condições de operação do MS: decaimento do solvente 4 minutos, faixa de massas ( $m/z$  50 a 450), tempo 1,15s, EI(+) energia de elétron 42 eV, emissão da corrente 600 $\mu$ A e voltagem 1250V.

A separação cromatográfica foi realizada utilizando colunas de sílica DB-5; espessura 0,25 $\mu$ m; 60m x 0,25 mm I.D. (J & W Scientific, Folsom, USA). As condições usadas foram: gás de arraste, hélio; velocidade linear 25 cm/s; temperatura de injeção 240°C; temperatura na linha 280°C; temperatura fonte iônica 150°C. O volume de injeção foi de 2  $\mu$ L. A condição do programa de temperatura do GC foi: temperatura inicial do forno 60°C por 3 minutos, aquecendo-se a 240°C por uma rampa de temperatura a uma taxa de 10°C/min, e permaneceu por 15 minutos, com tempo total de análise de 40 minutos.

O modo EI(+) em GC-MS nas condições especificadas permite a detecção qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos voláteis não-polares. A identificação por espectro de massa foi baseada na comparação com padrões e com uma biblioteca eletrônica do EI espectro (NIST98).

#### 4.8.4 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS) e espectrometria tandem de massa (LC-MS<sup>n</sup>)

Um cromatógrafo a líquido (Thermo, EUA) acoplado ao espectrômetro de massa (LC-MS) e espectrometria tandem de massa (LC-MS<sup>n</sup>) (Thermo, EUA) operando nos modos positivo e negativo aplicando ionização por spray de elétrons (ESI(+)) e ESI((-)). As separações em LC-MS foram realizadas com uma coluna Hypersil GOLD aQ (RP5, 5µm, esférica: 150 x 2,1 mm I.D.) equipada com uma pré-coluna Hypersil GOLD aQ (10 x 2,1 mm I.D.), preenchida com 5µm de material, ambas da Thermo (EUA).

Este tipo de ionização, ESI(+) ou ESI(-), é realizada em diferentes “corridas” de cromatografia, o que permite analisar a presença de compostos polares (poluentes orgânicos polares) nas amostras que se ionizam tanto positiva como negativamente. Nas análises sob ESI(+), a adição de excesso de acetato de amônio a fase móvel propicia a ionização positiva pela produção de íons moleculares ou íons de amônia protonados ( $[M-H]^+$  ou  $[M-NH_4]^+$ ), principalmente em frações nitrogenadas da molécula, ou em grupos cíclicos. Sob condições de ionização negativa ( $[M-H]^-$ ), a ionização ocorre pelo *spray* direto de elétrons sobre determinados segmentos moleculares, ionizando as frações mais vulneráveis da molécula, principalmente, radicais hidroxila, e em menor grau, em ligações saturadas entre carbonos.

Foi utilizado um gradiente de eluição de (A) metanol/água ultrapura 90:10 (v:v) em combinação com (B) água ultrapura/metanol 90:10 (v:v) ambas contendo 2mM de acetato de amônio, desenvolvido e calibrado de acordo com Gebhardt e Schröder (2007). O gradiente foi programado da seguinte forma: início com 20%A/80%B enquanto a concentração aumentava linearmente até 90%A/10%B em 12 minutos. A partir dos 20 minutos iniciais, a concentração foi mantida constante, com taxa de 0,2 ml/min, num tempo total de análise de 30 minutos.

Para a análise dos cromatogramas e espectros de massa obtidos durante os experimentos, foi utilizado o programa Xcalibur® (Thermo, EUA).

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização do efluente e do lodo gerados no tratamento do efluente da indústria de carnes

#### 5.1.1 Características e composição do efluente

Para os ensaios preliminares de flotação e oxidação deste estudo, as amostras de efluente de uma indústria de abate e processamento de aves e suínos do estado de Santa Catarina foram coletadas na saída do processo industrial, após a etapa de peneiramento, e antes da entrada do tratamento primário, sem a adição de reagentes ao efluente bruto. A Tabela 4 mostra a caracterização físico-química primária deste efluente.

**Tabela 4.** Características físico-químicas do efluente de carnes (aves e suínos) utilizado nos testes preliminares de flotação e POAs

Parâmetro	Média	Valores
pH	6,7	6,5 – 6,9
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	2.900	2.800 – 3.000
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	1.500	1.400 – 1.600
Sólidos Totais, ST (mg.L <sup>-1</sup> )	2.350	2.200 – 2.500
Sólidos Voláteis, SV (mg.L <sup>-1</sup> )	1.091	1.050 – 1.132
Sólidos Fixos, SF (mg.L <sup>-1</sup> )	1.300	1.200 – 1.400
Turbidez (NTU, uT)	1.100	1.000 – 1.200
Razão DBO <sub>5</sub> /DQO	0,52	-

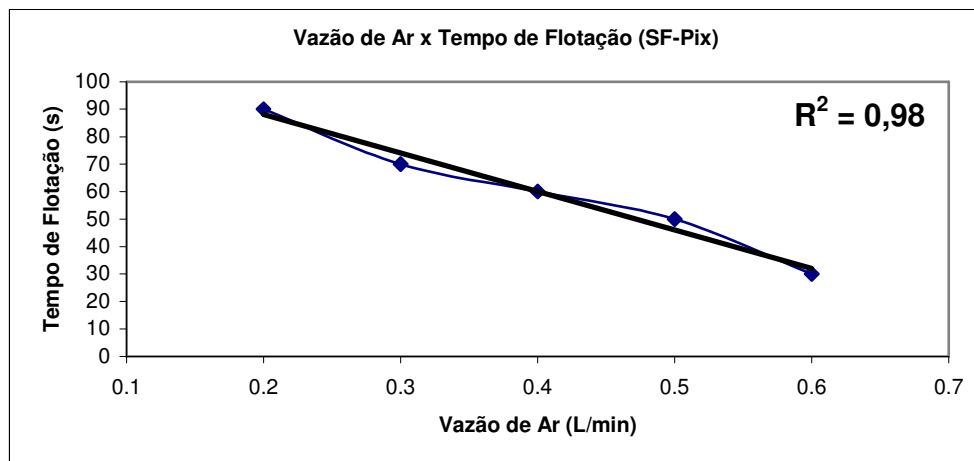
Pode-se observar pelos dados da Tabela 4 que o efluente da indústria de carnes em estudo apresenta-se com uma elevada carga orgânica, na forma de DQO e sólidos totais, composta basicamente por

sangue e corantes, oriundos do abate dos animais e da fabricação de embutidos, respectivamente. Esses materiais, que compõem a grande parte deste tipo de efluente, são componentes de difícil remoção, o que necessita de diferentes tratamentos em série para possibilitar o correto tratamento destes líquidos. A razão  $DBO_5/DQO$  (biodegradabilidade) apresenta-se baixa, no entanto, esta pode ser elevada se um tratamento primário adequado para remoção de matéria química for efetuado antes do tratamento biológico, por exemplo, tratamentos de flotação utilizando coagulação-floculação com elevada eficiência de remoção de sólidos.

#### 5.1.2 Testes preliminares com os sistemas de flotação e os processos de oxidação avançada (POAs) e avaliação das respectivas eficiências

Além da concentração ótima de reagentes para a coagulação-floculação, a flotação por aeração simples (FAS) depende da vazão de ar para que a flotação ocorra. Para a remoção de matéria orgânica do efluente, diferentes vazões de ar foram analisadas utilizando o coagulante Sulfato Férrico comercial ( $Fe_2(SO_4)_3$ , SF-Pix) e o polímero aniônico (PAM) Flonex 9073 como floculante. Como era de se esperar, tendo como base alguns resultados apresentados em trabalhos anteriores, percebeu-se que a quantidade de ar fornecido ao sistema (efluente a ser tratado) possui uma relação direta com o tempo de flotação (Figura 8), embora não haja uma significativa correlação entre o aumento da remoção de matéria orgânica para diferentes valores de vazão de ar.





**Figura 8.** Comparação entre o tempo de flotação e as diferentes vazões estudadas.

Para uma dada vazão de ar é necessário um tempo diferente para a formação dos flocos, que variou entre 30 a 90 segundos após a adição do floculante, que pode influenciar diretamente tanto o tamanho dos flocos, como o percentual de remoção dos sólidos presentes no efluente.

Embora uma satisfatória remoção de matéria orgânica seja alcançada utilizando o processo de flotação por aeração simples (FAS), processos de flotação por ar dissolvido (FAD) são difundidos na literatura como mais eficientes para a remoção de sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT) e óleos e graxas. Isto ocorre devido à utilização de ar injetado sob pressão (ar dissolvido) em um recipiente (reservatório) contendo água ou efluente pré-tratado propicia a formação de microbolhas de menores diâmetros as quais ascendem pela coluna arrastando os sólidos de forma mais homogênea. No momento em que o efluente saturado de ar é conduzido para a célula de flotação, eleva-se o percentual de remoção de matéria orgânica, bem como a qualidade do efluente final.

Sendo o intuito deste trabalho a obtenção de águas com reduzidos teores de matéria orgânica, a aplicação de tratamentos de maior eficiência de remoção

de sólidos, seguido de tratamentos avançados oxidativos que promovam a eliminação e degradação da carga orgânica destas águas é fundamental.

Para isso, a utilização de um sistema FAD promove uma elevada remoção de matéria orgânica de forma que, segundo Rubio e Mاتيolo (2003), o sistema FAD possui eficiência média acima de 95% para remoção de sólidos, DQO e OG, parâmetros de fundamental importância para a qualidade do tratamento de efluentes agroindustriais. Este processo gera bolhas com diâmetros médios de 30-100µm, através da saturação de ar no efluente sob pressões que podem variar entre 3 e 6 atm. Nestas condições a solução se “supersatura”, e quando esta é liberada à pressão atmosférica, o ar dissolvido no líquido rompe a estrutura do fluido pela nucleação/cavitação para formar as microbolhas (de maior área superficial), responsáveis pela captura e arraste dos sólidos para a superfície da coluna de líquido.

Para a determinação dos pontos ótimos de coagulação-floculação, ensaios em testes de jarros foram realizados utilizando o coagulante Sulfato Férrico comercial ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a 10 g/L  $\text{Fe}^{3+}$  e o polímero Flonex 9073 (a base de poliacrilamida aniônica) a 1 g/L como floculante, tendo-se a turbidez do sobrenadante e a coagulação visual como parâmetros de eficiência de remoção de sólidos (dados não mostrados aqui).

Após o estabelecimento das dosagens ótimas de coagulante e polímero (80 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$  e 1 mg/L, respectivamente), deu-se início aos ensaios com o Sistema FAD conduzidos sob as seguintes condições operacionais:

- Volume na coluna: 1 litro de efluente
- Volume de recirculação: 0,2 L de água a ser saturada (20% reciclo)
- Pressão de trabalho: 4,0 bar (saturação)
- Tempo de saturação: 5 minutos
- Tempo de flotação: 5 minutos

Para estabelecer parâmetros de processo para o sistema FAD, bem como avaliar os melhores resultados oriundos dos testes iniciais, foi determinado a execução de 3 (três) ensaios preliminares (triplicata), de forma que fosse possível avaliar o procedimento de maior eficiência de flotação.

Nos ensaios a adição dos reagentes químicos foi realizada na coluna de flotação antes da injeção de água saturada, de acordo com as recomendações de diversos trabalhos publicados na área, tais como Lovett e Travers (1986), Silveira (1999) e Rubio e Mاتيolo (2003).

A Tabela 5 mostra de forma simplificada, o percentual de remoção de matéria orgânica para os ensaios realizados com o Sistema FAD, comparando-se com a flotação por ar simples (FAS), bem como os processos de oxidação avançada (POAs) utilizados com o efluente previamente tratado após FAD.

**Tabela 5.** Percentual de remoção de matéria orgânica obtida a partir dos ensaios preliminares com o sistema FAD, FAS e diferentes POAs

<i>Tratamento</i>	Reagentes POAs (mg/l)		Eficiência de Remoção (%)						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fe <sup>3+</sup>	SV	SF	ST	Turbidez	DBO <sub>5</sub>	DQO	DBO <sub>5</sub> /DQO
<b><i>Coagulação</i></b>									
FAD <sup>a</sup>	-	-	89,0	63,1	75,5	88,4	70,3	80,3	0,90
FAD <sup>a</sup> + Perox-1	150	-	85,9	70,6	77,9	92,5	74,3	87,1	0,99
FAD <sup>a</sup> + Perox-2	300	-	78,8	68,3	73,3	92,7	78,6	88,7	0,95
FAD <sup>a</sup> + Perox-3	525	-	-	-	-	93,7	82,9	91,1	0,96
FAD <sup>a</sup> + Foto-Fenton	525	80	90,8	34,6	61,5	96,2	95,7	97,6	0,90
<b><i>Coagulação-floculação</i></b>									
FAS <sup>b</sup>	-	-	-	-	69,4	93,3	65,2	79,5	0,92
FAD <sup>b</sup>	-	-	94,5	63,9	78,5	90,4	73,2	82,7	0,93
FAD <sup>b</sup> + Perox-1	150	-	96,5	83,5	89,7	95,3	85,7	85,1	0,48
FAD <sup>b</sup> + Perox-2	300	-	85,9	69,6	77,4	95,5	85,7	87,6	0,58
FAD <sup>b</sup> + Perox-3	525	-	84,1	69,6	76,5	96,1	91,4	91,2	0,49
FAD <sup>b</sup> + Foto-Fenton	525	80	94,0	40,5	66,0	95,1	97,1	97,5	0,58

<sup>a</sup> 80 mg/l Fe<sup>3+</sup> utilizando sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) como coagulante.

<sup>b</sup> 80 mg/l Fe<sup>3+</sup> utilizando sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) como coagulante + 1 mg/l de poliacrilamida aniônica (aPAM) como floculante.

É possível perceber a maior eficiência de remoção de matéria orgânica nos ensaios por FAD (em relação ao ensaio por FAS), principalmente para a remoção de DQO, DBO<sub>5</sub>, ST e SF. No entanto, testes avaliando diferentes pressões e tempos de saturação, bem como o percentual de recirculação, também devem ser sistematicamente investigados a fim de se obter as condições ótimas de tratamento visando o aumento da eficiência do sistema.

Em todos os tratamentos por POA, o tempo de exposição à radiação UV foi de 2 horas, onde os tratamentos Perox-1, Perox-2 e Perox-3 foram realizados apenas com o peróxido de hidrogênio como único reagente (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), enquanto o tratamento por foto-Fenton foi realizado com peróxido de hidrogênio e sulfato férrico como reagentes. Para avaliar os melhores resultados, todos os ensaios foram realizados em triplicata, onde os valores médios de remoção de matéria orgânica contrastam com um considerável incremento na remoção de turbidez, de forma que antes da utilização dos processos de oxidação avançada (POA), os percentuais de remoção global deste parâmetro foram de aproximadamente 88 e 91%, respectivamente, alcançando após o tratamento, valores acima de 95%.

Para a relação DBO<sub>5</sub>/DQO, a Tabela 5 mostra uma diminuição inversamente proporcional à quantidade de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizado para promover a oxidação da matéria orgânica juntamente com a luz UV para as amostras de FAD utilizando apenas coagulante. Para as amostras utilizando coagulante e polímero, isso não ocorreu, mostrando que, apesar do peróxido ser útil para o tratamento, ele também contribui para o aumento do percentual de DQO e DBO<sub>5</sub> quando o polímero aniônico é utilizado como coadjuvante de coagulação, diminuindo a biodegradabilidade do efluente tratado após os POAs, provavelmente, pela degradação do polímero. No entanto, as amostras tratadas com o processo foto-Fenton (coagulação e coagulação-floculação) alcançaram remoções finais acima de 95,7% para ambos os parâmetros, sendo assim, o de maior eficiência.

Pela remoção de sólidos antes e após os tratamentos, é possível observar que não houve uma contribuição significativa na remoção destes parâmetros,

entretanto, as amostras tratadas com o processo foto-Fenton tiveram um incremento na concentração final de sólidos totais e fixos, provavelmente devido à adição de  $\text{Fe}^{3+}$  juntamente com  $\text{SO}_4$  a partir do Sulfato Férrico utilizado ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) neste processo de oxidação.

Segundo Johns (1995), os efluentes frigoríficos são ricos em emulsões contendo óleos e graxas, sanitizantes, corantes, sangue, entre outros, substâncias estas que necessitam serem removidas pelo tratamento físico-químico a fim de diminuir a carga orgânica a ser tratada no sistema biológico. Estes componentes, principalmente óleos e graxas, são formados por compostos orgânicos de cadeia longa, o que dificulta a oxidação destes pelos microrganismos, o que induz a tempos de residência bastante prolongados, gerando gastos operacionais e com mão-de-obra.

Para o desenvolvimento de plantas de tratamento de efluentes de indústrias de processamento de carnes, diversos autores enfatizam a necessidade da utilização de pré-tratamentos de alta eficiência antes do tratamento biológico. Para Johns (1995), um efetivo pré-tratamento desses efluentes deve ser realizado para a remoção de parte da matéria orgânica, OG,  $\text{DBO}_5$ , DQO e ST, pois estes causam ineficiência, flutuações e instabilidade operacional aos sistemas biológicos.

Bohdziewicz et al. (2002) investigaram a aplicação de sistemas combinados para o tratamento de efluentes frigoríficos, utilizando-se a coagulação química antes do tratamento biológico por lodo ativado, em efluentes de indústrias frigoríficas, obtendo resultados satisfatórios para a remoção de matéria orgânica. No entanto, deve-se levar em consideração que, além dos valores de  $\text{DBO}_5$  e DQO, os padrões estabelecem valores para os índices de OG, ST, nitrogênio, fósforo, metais pesados, etc.

Embora tratamentos biológicos possuam considerável eficiência na remoção de matéria orgânica, os tempos de residência relacionados à eficiência destes processos são considerados como um inconveniente, embora umas das maiores vantagens destes sejam os custos relativamente baixos, quando comparados com outros processos. Por este motivo, dentre outros, os

tratamentos por processos de oxidação avançada (POAs) são apontados como uma tecnologia de alta eficiência para a depuração de águas residuárias, principalmente pela eficiência de oxidação, velocidade de tratamento, bem como pela demanda de áreas consideravelmente menores para tais plantas.

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa de diversos tipos de contaminantes (Schrank et al., 2005).

No entanto, embora a utilização isolada de reagentes químicos possa gerar radicais  $\bullet\text{OH}$ , a adição da radiação UV ao tratamento eleva tanto a taxa de oxidação como a eficiência de eliminação de matéria orgânica destes processos, tais como foto-Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ . Para tanto, a remoção de sólidos torna-se um ponto crítico para a eficiência global do processo, já que parte destes sólidos pode interferir na oxidação de moléculas orgânicas, sendo a eficiência inicial de remoção de matéria orgânica, otimizada *a priori*, pelo sistema FAD anteriormente proposto.

### 5.1.3 Análise cromatográfica por GC-MS e LC-MS para a avaliação dos processos FAD e POAs

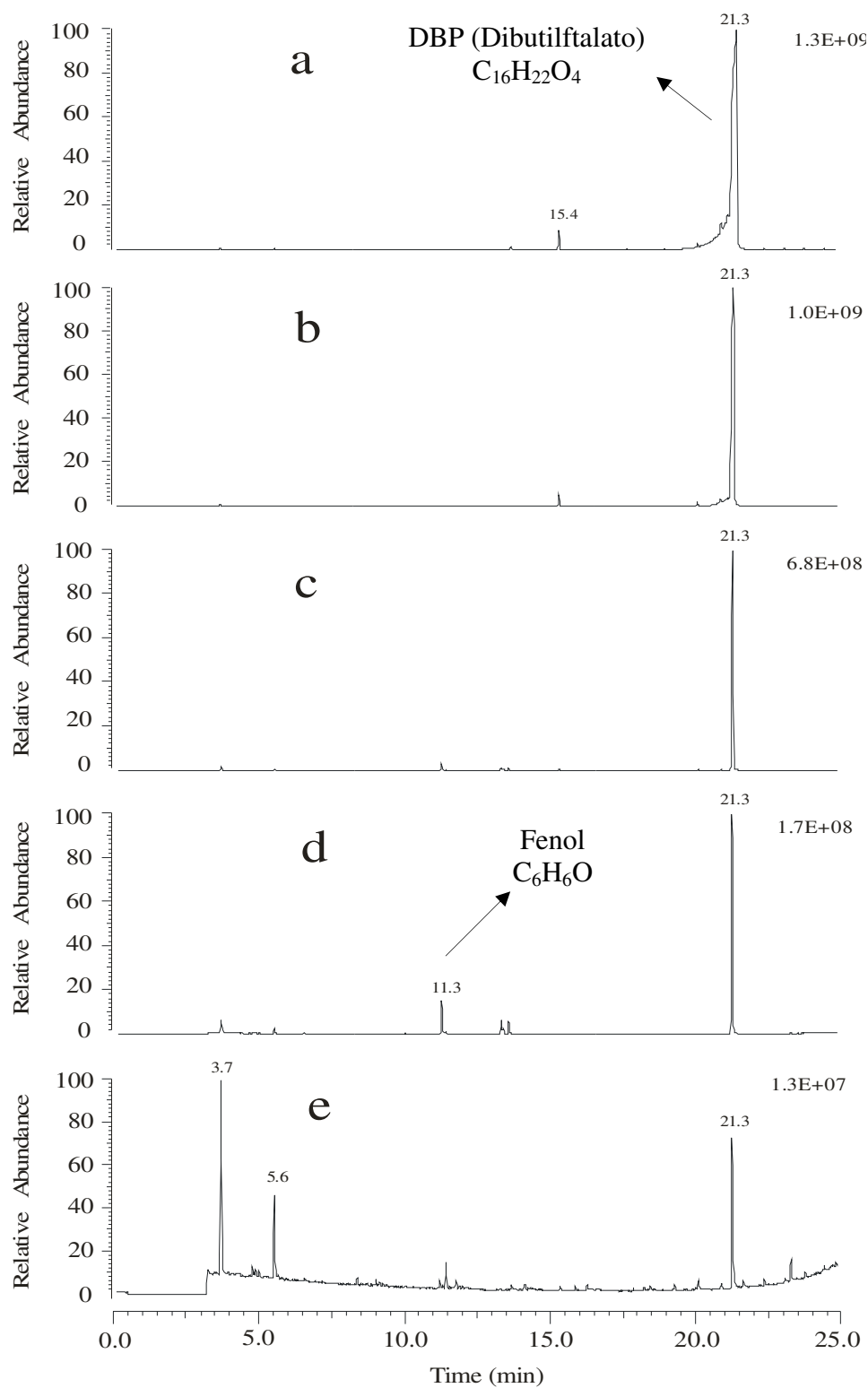
Atualmente, sob condições ótimas, mais de 90% dos poluentes podem ser eliminados através de sistemas biológicos. No entanto, alguns compostos apresentam apenas pequenas reduções em suas concentrações através destes processos, entre os de menor degradação, estão a grande maioria dos surfactantes, fármacos, pesticidas e plastificantes, além de seus diversos metabólitos (Li et al., 2000).

Embora a utilização de POAs gere efluentes com uma menor carga poluidora, muito pouco é conhecido sobre os resíduos gerados por estes processos de oxidação, onde determinadas classes de compostos orgânicos reagem de forma diferente para cada tipo de tratamento aplicado.

Com o intuito de avaliar a eficiência de remoção de poluentes orgânicos voláteis, quimicamente caracterizados como compostos não-polares, característica que proporciona a detecção destes poluentes por técnicas de separação usando cromatografia gasosa, a Figura 9 mostra o resultado das análises de GC-MS do efluente após o processo FAD e após os POAs utilizados na Tabela 5.

Nas análises de GC-MS, os TICs (corrente total de íons, ou *total ion current*) dos extratos de hexano do efluente tratado por FAD definido em 100% da escala foi usado para avaliar as taxas de eliminação das amostras submetidas ao tratamento por diferentes POAs. De maneira similar, Schrank (2003) utilizou a comparação do padrão visual e das intensidades de corrente para fornecer uma avaliação semi-quantitativa sobre a eliminação e degradação química obtidos pelos diferentes POAs.



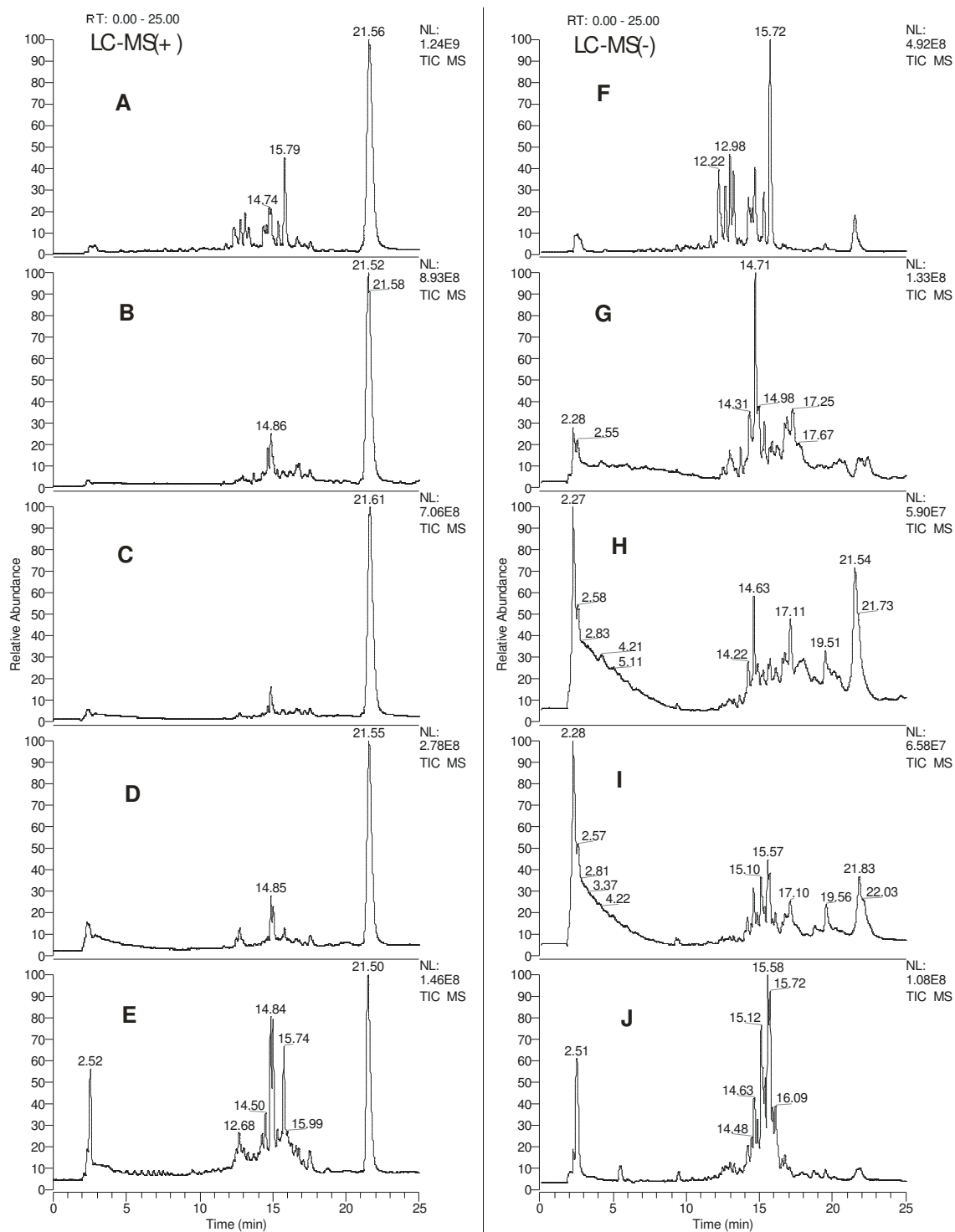


**Figura 9.** TIC (total ion current) para as amostras de efluente frigorífico analisadas por GC-MS (EI+): amostras tratadas por (A) FAD; (B) FAD + Perox-1; (C) FAD + Perox-2; (D) FAD + Perox-3; (E) FAD + foto-Fenton.

A partir da separação dos picos presentes na Figura 9(A), a análise qualitativa dos compostos voláteis pela biblioteca NIST98 forneceu dados para concluir que a composição básica deste efluente era predominantemente de ftalatos, (dibutilftalato ( $C_{16}H_{22}O_4$ ), maior pico –  $t_R$  21,3 min), substâncias químicas utilizadas como plastificantes (substâncias adicionadas aos plásticos para aumentar a flexibilidade), fenol ( $C_6H_6O$ ,  $t_R$  11,3 min) e ácidos graxos saturados, entre eles o ácido decanóico e pentadecanóicos ( $C_{10:0}$  e  $C_{15:0}$ ,  $t_R$  3,7 e 5,6 min., respectivamente). Ftalatos também são usados em tintas, materiais plásticos, placas, superfícies, entre outros, e a presença de dibutilftalato em concentrações elevadas no efluente deve-se, provavelmente, à remoção de parte da pintura através da higienização de diversas áreas dentro das instalações industriais. Em menores quantidades (menores picos) também foram detectados outros ácidos graxos e algumas substâncias fenólicas, que normalmente fazem parte da composição deste tipo de efluente.

A Figura 9 também mostra a eficiência dos POAs, principalmente o Perox-3 e o processo foto-Fenton, Figuras 9(D) e 9(E), respectivamente. Os processos Perox-3 e foto-Fenton foram responsáveis pela eliminação de mais de 95% e 99% dos poluentes existentes no efluente, respectivamente, reduzindo de forma significativa a carga poluidora do mesmo.

Analogamente, a eficiência de eliminação de compostos polares (poluentes orgânicos polares) presentes nas amostras de efluente foi avaliada qualitativamente por LC-MS nos modos positivo e negativo de ionização por spray de elétron (ESI). A adição de excesso de acetato de amônio a fase móvel propicia a ionização positiva pela produção de íons moleculares ou íons de amônia protonados ( $[M-H]^+$  ou  $[M-NH_4]^+$ ), principalmente em frações nitrogenadas da molécula. As condições de ionização negativa ( $[M-H]^-$ ), a ionização ocorre pelo spray direto de elétrons, ionizando as frações mais vulneráveis da molécula, principalmente, radicais hidroxila. A Figura 10 mostra o resultado das análises de LC-MS do efluente após o processo FAD e após os POAs utilizados na Tabela 5.



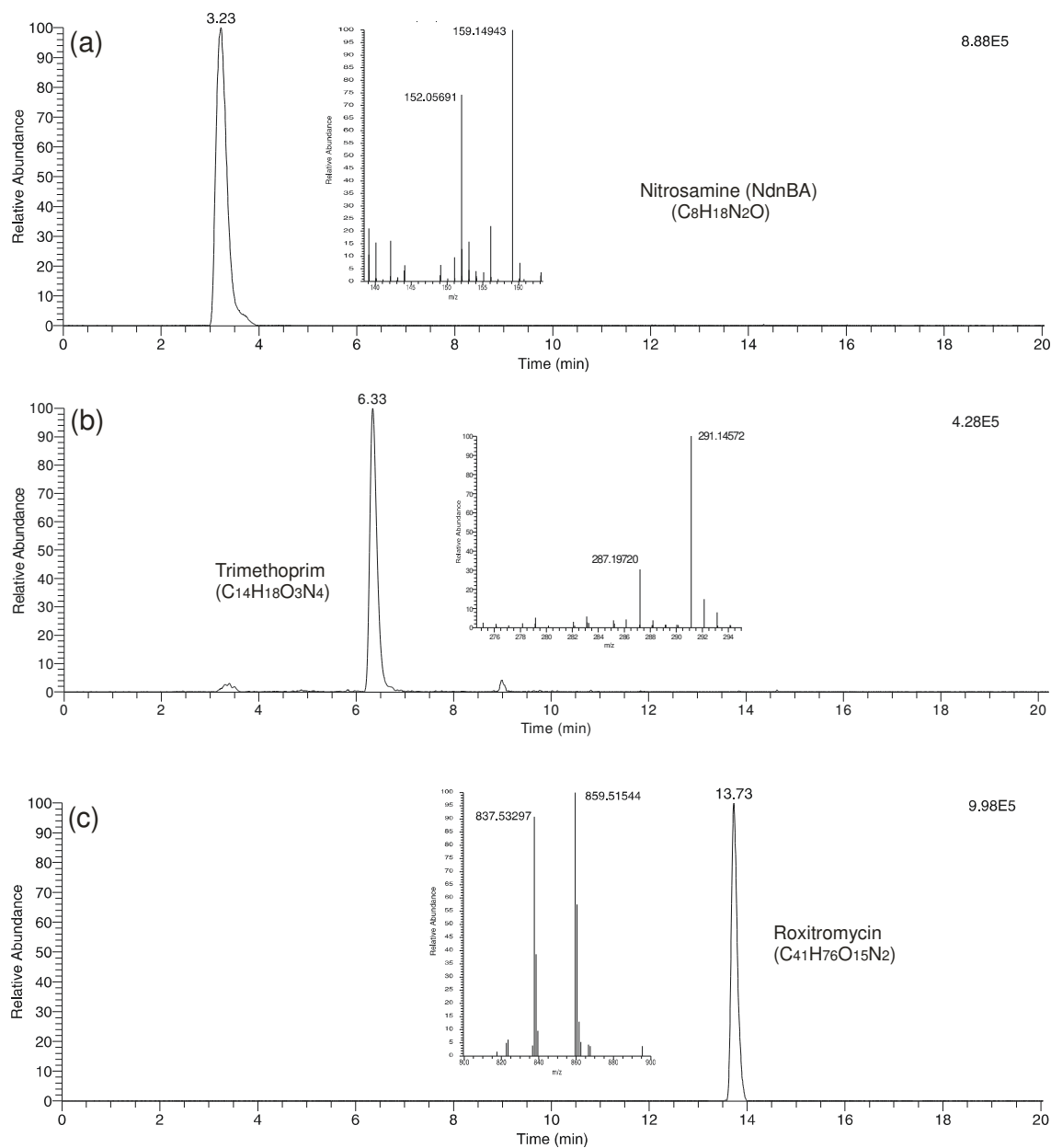
**Figura 10.** TIC (total ion current) para as amostras de efluente frigorífico analisadas por LC-MS (ESI(+) e ESI(-)): amostras tratadas por (A e F) FAD; (B e G) FAD + Perox-1; (C e H) FAD + Perox-2; (D e I) FAD + Perox-3; (E e J) FAD + foto-Fenton.

Foi observado, tanto pelo modo ESI(+) quanto ESI(-), a eficiência dos processos de oxidação, assim como foi observado pela análise de GC-MS. Nestas análises, a cromatografia líquida de alta resolução possibilitou a verificação de uma elevada degradação de compostos polares, que em sua grande maioria, são compostos presentes nos efluentes que fazem parte dos poluentes orgânicos persistentes (POPs), sendo assim, de alta persistência no meio ambiente.

Figura 10 mostra que pela análise de LC-MS(+) é possível observar uma redução da concentração de contaminantes do efluente diretamente proporcional à elevação da eficiência do POA aplicado, de (A) à (E), onde o tratamento por foto-Fenton, eliminou de maneira significativa tais POP's. O LC-MS(-) apresentou o mesmo comportamento de (F) à (I), onde a utilização de maiores concentrações de  $H_2O_2$  aumentou a eliminação destes compostos. No entanto, a análise de LC-MS(-) do tratamento por foto-Fenton (J) apresentou, provavelmente, uma menor eliminação destes compostos e, possivelmente, a formação de compostos de degradação pelo uso deste POA, não ocorrendo assim, a mineralização dos POPs como proposto, justificando a diminuição da relação  $DBO_5/DQO$ .

#### 5.1.4 Detecção de compostos persistentes no efluente por LC-MS

Neste estudo, três contaminantes polares que pertencem à classe dos poluentes orgânicos persistentes foram identificados: Roxitromicina e Trimetoprima, dois antibióticos amplamente utilizados tanto em aplicações humanas como veterinárias, e; Nitrosamina, um produto gerado por processos de combustão na presença de fontes de nitrogênio, entre eles tabaco, madeira e biocombustíveis, além de processos de defumação de produtos da indústria de carnes. A Figura 11 mostra os cromatogramas e os espectros de massa desses respectivos compostos.



**Figura 11.** LC-MS (ESI(+)) “mass trace chromatograms” das amostras de efluente da indústria de processamento de carnes após o processo de flotação FAD, e seus respectivos espectros de massa: (a) Nitrosamina,  $t_R$  3,23 min ( $m/z$  159); (b) Trimetoprima,  $t_R$  6,33 min ( $m/z$  291) e; (c) Roxitromicina,  $t_R$  13,73 min ( $m/z$  837).

Esses compostos de difícil degradação foram escolhidos como compostos-alvos para o monitoramento da eficiência de degradação e

eliminação durante os processos de oxidação avançada. Embora a nitrosamina não tenha sido quantificada, a concentração da roxitromicina e da trimetoprima detectada no efluente tratado pelo processo FAD foi de 0.6 e 0.4 µg/L, respectivamente.

A detecção desses compostos no efluente através de análises usando LC-MS confirmou que poluentes de elevada polaridade são dificilmente eliminados por tratamentos convencionais. Processos que envolvem coagulação e floculação não são capazes de remover essa classe de contaminantes da água. Entretanto, os POAs também não apresentaram expressiva eficiência para a completa eliminação/degradação destes compostos. Entre os POAs, o processo foto-Fenton apresentou os melhores resultados de eficiência de eliminação, eliminando completamente a trimetoprima, a mais de 90% da roxitromicina presente no efluente. A nitrosamina foi apenas parcialmente eliminada por ambos os processos, sendo detectada em todas as amostras após o tratamento com os POAs.

Esses resultados mostram a importância dos tratamentos oxidativos avançados após os tratamentos convencionais, como a flotação, para a garantia de baixas concentrações de poluentes no efluente. No entanto, diversos autores enfatizam que a oxidação destes compostos deve ser monitorada de maneira eficiente a fim de evitar a formação de produtos de degradação de elevada toxicidade ao meio ambiente a partir da degradação parcial destes compostos, cujos efeitos ainda são pouco conhecidos (Bernhard et al., 2006; Jones et al., 2007; Ikehata et al., 2007).

De maneira geral, compostos polares são persistentes e a sua degradação exige a utilização de processos de alta eficiência oxidativa, principalmente no caso de surfactantes, antibióticos e hormônios, e a presença destes compostos nos efluentes de indústrias de carnes pode causar danos ainda não completamente conhecidos quando esses líquidos são despejados diretamente no meio ambiente. A identificação e monitoramento de muitos poluentes persistentes de elevada polaridade por LC-MS tem sido amplamente utilizadas,

e a eficácia desta tecnologia é descrita em detalhes por Gebhardt e Schröder (2007).

#### 5.1.5 Características e composição do lodo frigorífico (LF)

O lodo frigorífico é, inevitavelmente, um resíduo dos tratamentos físico-químico e biológico de efluentes da indústria de carnes. Segundo de Sena et al. (2008a), a produção de lodo está diretamente relacionada às condições de abate e processamento de carnes, bem como à quantidade de água utilizada à necessidade de higiene de cada indústria, onde apenas o tratamento físico-químico por flotação pode gerar até 0,87 kg de LF para cada metro cúbico ( $m^3$ ) de efluente tratado, e considerando que esta quantidade pode variar da ordem de 100 a 200 mil  $m^3$ /dia, a quantidade de LF obtida é elevada.

Este lodo é composto basicamente por material carbonáceo, possuindo elevado poder calorífico, variando entre 26,1 a 28,2 MJ/kg, baixo teor de cinzas, e pode ser utilizado como combustível para geração de energia limpa, devido a baixa emissão de poluentes orgânicos durante a combustão (de Sena, 2005; Virmond, 2007; de Sena et al., 2008a). Além disso, a combustão deste tipo de biomassa (renovável) atua positivamente no balanço das emissões de carbono na atmosfera.

Qualquer que seja o destino final deste resíduo, a sua caracterização química é fundamental para avaliar o seu potencial poluidor. As Tabelas 6, 7 e 8 mostram os resultados das análises de HPAs, PCBs, dioxinas e furanos, e metais pesados das 3 amostras de LF estudadas.

A Tabela 6 mostra que as concentrações de metais pesados e nutrientes nos 3 lodos analisados estão abaixo do limite requerido para que lodos domésticos sejam destinados ou à agricultura ou à incineração (EU Commission, 2000).

**Tabela 6.** Resultados das análises de elementos traços das amostras de lodo frigorífico (LF)

	Concentração (mg/kg b.s.)			
	Limite <sup>b</sup>	LF <sub>Flot</sub>	LF <sub>Centr</sub>	LF <sub>Biol</sub>
<b><i>Metais Pesados</i></b>				
Hg	5	0,64	< 0,50	< 0,50
Cd	5	< 0,50	< 0,50	0,64
Cr	800	6,70	28,00	27,00
Cu <sup>a</sup>	800	16,00	30,00	182,00
Ni	200	1,90	9,90	22,00
Pb	500	1,30	3,40	6,10
Zn <sup>a</sup>	2000	88,00	184,00	1.090,00
As	75	0,57	< 0,50	< 0,50
Mo <sup>a</sup>	75	0,50	1,70	4,00
Co <sup>a</sup>	5	< 0,50	< 0,50	4,10
<b><i>Micro-Nutrientes</i></b>				
K	-	427,00	599,00	6.903,00
Na	-	200,00	1.600,00	-
Fe	-	9.360,00	25.600,00	20.900,00
Al	-	1.750,00	498,00	3.420,00
P	-	6.350,00	15.900,00	28.400,00
<b><i>Nutrientes Secundários</i></b>				
Ca	-	1.520,00	5.080,00	18.600,00
Mg	-	148,00	259,00	7185,00
S	-	3.140,00	6.630,00	9.810,00

<sup>a</sup> elementos biologicamente essenciais (em pequenas quantidades)

<sup>b</sup> limite para disposição de resíduos sólidos no meio ambiente (EU Commission, 2000)

O uso de lodo na agricultura é regulado por diversos organismos, onde limites para metais pesados e nutrientes são estabelecidos para uma melhor compreensão de sua composição e rotas de disposição (U.S. EPA, 2004; EU Commission, 2000). No entanto, a questão central da presença de metais pesados em biosólidos envolve a migração destes compostos para o solo, e em seguida para plantas, águas de superfície e subterrâneas, fenômeno ainda pouco compreendido. Além disso, a presença de metais pesados no solo reduz a biodisponibilidade destes através da formação de matrizes complexas como o solo (Sharpe, 2001). Na Tabela 7, é possível observar a concentração de HPAs e PCBs nas amostras de LF.



**Tabela 7.** Resultados das análises de HPAs e PCBs das amostras de lodo frigorífico (LF)

		Concentração (µg/kg b.s.)		
	TEQ <sup>a</sup>	LF <sub>Flot</sub>	LF <sub>Centr</sub>	LF <sub>Biol</sub>
<b><i>Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)</i></b>				
Naftaleno	0,001	110,0	< 40,0	< 30,0
Acenaftileno	0,001	84,0	< 30,0	< 30,0
Acenafteno	0,001	< 7,0	< 7,0	< 6,0
Fluoreno	0,001	20,0	< 7,0	< 6,0
Fenantreno	0,001	84,0	< 8,0	< 7,0
Antraceno	0,01	< 2,0	8,0	8,0
Fluoranteno	0,001	320,0	510,0	< 10,0
Pireno	0,001	97,0	72,0	110,0
Criseno <sup>b</sup>	0,01	92,0	< 1,0	5,0
Σ HPA <sub>BPM</sub>	-	816,0	616,0	212,0
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno <sup>b</sup>	0,1	24,0	< 1,0	4,0
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno <sup>b</sup>	0,1	38,0	25,0	< 3,0
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno <sup>b</sup>	0,1	11,0	< 1,0	< 1,0
Benzo[ <i>a</i> ]pireno <sup>b, c</sup>	1,0	2,0	< 1,0	5,0
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno <sup>b, c</sup>	1,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	0,01	12,0	< 6,0	< 6,0
Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]pireno <sup>b</sup>	0,1	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Σ HPA <sub>APM</sub>	-	101,0	48,0	33,0
Σ HPA	6000 <sup>f</sup>	917,0	664,0	245,0
Σ TEQ <sub>HPA</sub>	-	11,0	3,0	6,0
<b><i>Bifenilas Policloradas (PCBs)</i></b>				
<b><i>PCB não-orto</i></b>				
PCBs 77, 81, 126 <sup>d</sup> e 169	< 0,1	< 0,03 <sup>e</sup>	< 0,03 <sup>e</sup>	< 0,03 <sup>e</sup>
<b><i>PCB mono-orto</i></b>				
PCBs 105, 114, 118, 123, 156, 167 e 189	< 0,005	< 0,03 <sup>e</sup>	< 0,03 <sup>e</sup>	< 0,03 <sup>e</sup>
Σ PCB	800 <sup>f</sup>	0	0	0
Σ TEQ <sub>PCB</sub>	-	0	0	0

<sup>a</sup> Toxicidade Equivalente (TEQ) para dioxinas e congêneres (WHO, 1997)

<sup>b</sup> isômeros carcinogênicos

<sup>c</sup> isômeros de HPA com TEQ semelhante à dioxina mais tóxica

<sup>d</sup> isômero de PCB com TEQ mais elevada

<sup>e</sup> valor abaixo do limite de detecção do método

<sup>f</sup> TEQ limite para disposição de resíduos sólidos no solo (EU Directive, 2001)

Além da presença de metais pesados e nutrientes no lodo, compostos orgânicos diversos, entre eles alguns perturbadores endócrinos (EDC) são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs). Dentre eles, destacam-se os HPAs, PCBs, PCDD/Fs, pesticidas e diversos compostos farmacêuticos (antibióticos e hormônios de crescimento).

Os HPAs são substâncias orgânicas altamente lipofílicas geradas pela combustão incompleta de diversos tipos de matéria orgânica (carvão, óleo, gás, madeira, derivados de petróleo, etc). Muitos isômeros de HPAs são carcinogênicos, sendo o Benzo[a]pireno e o Dibenzo[a,h]antraceno os isômeros mais tóxicos. Devido às suas propriedades físico-químicas e comportamento no meio ambiente, eles são encontrados/distribuídos em todos os tipos de ambiente, incluindo águas de superfície e subterrâneas, solos, sedimentos, além de lodos domésticos e industriais (Lintelmann et al., 2003). Em muitos ambientes, estes compostos apresentam características de compostos anfifílicos, contendo tanto partes hidrofílicas quanto hidrofóbicas, de forma que, tal como alguns ácidos graxos em solução, eles tendem a se auto-organizar em pilhas, com suas partes hidrofóbicas isoladas (Soclo, 2000).

Por essas características, pode-se observar pela Tabela 7 que, o LF<sub>Centr</sub> (Lodo Centrifugado) possui uma menor concentração de HPAs em relação ao LF<sub>Flot</sub> (Lodo obtido após a flotação), mostrando que grande parte desses compostos foram separados pela centrifugação trifásica, onde a gordura líquida, a água e os sólidos (LF<sub>Centr</sub>) são separados a partir do LF<sub>Flot</sub>. Uma exceção é o Fluoranteno, isômero com maior lipoafinidade. No entanto, isômeros de menor lipoafinidade como o Criseno, Benzo[a]antraceno, Fenantreno e Naftaleno foram separados em até 95% pela centrifugação.

A Tabela 7 também mostra que o somatório dos HPAs de alto ( $\sum \text{HPA}_{\text{APM}}$ ) e de baixo ( $\sum \text{HPA}_{\text{BPM}}$ ) peso molecular indica que parte destes compostos segue diretamente para o tratamento biológico após a centrifugação, em frações que variam de 25 a 30% (LF<sub>Biol</sub>). Os HPA<sub>BPM</sub> apresentaram-se em maior quantidade nas amostras analisadas em relação aos HPA<sub>APM</sub>, especialmente o Pireno e Fluoranteno, tipicamente associados e considerados

como produtos pirogênicos (Soclo et al., 2000), incluindo a defumação de produtos alimentícios, além do Naftaleno, amplamente utilizado em inseticidas e surfactantes (Loufty et al., 2007). O  $\Sigma$ HPA mostra que a concentração do total destes compostos encontra-se abaixo do limite para disposição de lodo em solos e para incineração direta, não representando assim, elevados riscos para o meio ambiente.

Também na Tabela 7, pode-se observar a ausência de PCBs nos 3 lodos investigados. PCBs são compostos altamente persistentes e o seu potencial tóxico os classifica como POPs de baixíssima biodegradabilidade. Mesmo após a produção de PCBs ter sido praticamente banida no mundo nos anos 70 e 80, a comunidade científica calcula que 0,5 milhão das 1,5 milhões de toneladas produzidas entre 1929 e 1970 continuam circulando no meio ambiente, desde sedimentos até águas subterrâneas (Lintelmann et al., 2003).

Embora não tenham sido detectados nas amostras de LF, vale salientar que os PCBs podem se acumular na cadeia alimentar e no meio ambiente através de compostos de degradação que são geralmente produtos da hidroxilação em mamíferos, gerando perturbadores endócrinos (Lintelmann et al., 2003). Além disso, a presença de PCBs em biomassas favorece a formação de PCDD/Fs durante processos de combustão (Fytianos e Schröder, 1997).

PCDD/Fs pertencem ao grupo dos POPs, e geralmente são detectados em todos os ambientes (Fytianos e Schröder, 1997). Estes compostos não são produzidos comercialmente, mas são produzidos de maneira não intencional como produtos de diversos processos industriais, principalmente síntese de cloro e produção de hidrocarbonetos, como também durante a pirólise e combustão incompleta de materiais orgânicos na presença de cloro (de Sena, 2005).

A Tabela 8 mostra os resultados das análises de PCDD/F e das toxicidades equivalentes (TEQ) das amostras de LF.

**Tabela 8.** Concentrações e TEQs de PCDD/F das amostras de LF.

	TEQ <sup>a</sup>	Concentração (ng/kg b.s.)		
		LF <sub>Flot</sub>	LF <sub>Centr</sub>	LF <sub>Biol</sub>
<b><i>Dibenzo-p-dioxinas policlorados (PCDD)</i></b>				
2,3,7,8 – TCDD <sup>b</sup>	1,0	0,1	0,4	0,4
1,2,3,7,8 - PeCDD	0,5	0,6	1,3	2,2
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	0,3	1,5	1,7
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	0,2	1,9	3,3
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	0,7	1,3	1,8
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01	0,8	4,2	4,6
OCDD	0,001	2,1	21,1	23,1
Σ PCDD	-	4,8	31,7	37,1
<b><i>Dibenzofuranos policlorados (PCDF)</i></b>				
2,3,7,8 – TCDF	0,1	0,2	0,3	1,3
2,3,4,7,8 – PeCDF	0,5	0,5	2,1	2,1
1,2,3,7,8 – PeCDF	0,05	0,7	1,5	3,8
1,2,3,4,7,8 – HxCDF	0,1	0,6	1,2	2,0
1,2,3,6,7,8 – HxCDF	0,1	0,6	1,6	2,3
1,2,3,7,8,9 – HxCDF	0,1	1,7	2,9	3,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,7	1,9	3,8
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01	2,6	4,2	5,3
1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	0,01	1,4	3,1	3,6
OCDF	0,001	2,1	4,4	10,2
Σ PCDF	-	11,1	23,2	37,3
Razão PCDD:PCDF	-	0,43	1,37	0,98
Σ TEQ <sub>PCDD/F</sub>	100 <sup>c</sup>	1,2	3,6	4,8

<sup>a</sup> Toxicidade Equivalente (TEQ) para dioxinas e congêneres (WHO, 1997)

<sup>b</sup> isômero com toxicidade aguda mais elevada

<sup>c</sup> TEQ limite para disposição de resíduos sólidos no solo (EU Directive, 2001)

Os resultados mostram que uma baixa toxicidade equivalente foi calculada para as amostras, sendo esses resultados abaixo de diversos valores relatados na literatura para lodos domésticos e industriais (Fytianos e Schröder, 1997; Lintelmann et al., 2003; García et al., 2005). PCDD/Fs são substâncias altamente hidrofóbicas, geralmente são fortemente ligadas a partículas sólidas, sendo assim, amplamente encontradas em lodos domésticos, sedimentos e cinzas.

Pode-se observar pela Tabela 8 que a quantidade de dioxinas e congêneres expressa como toxicidade equivalente (TEQ) é muito baixa quando

comparado aos limites para disposição de resíduos sólidos em solos estabelecidos pela União Europeia (EU Directive, 2001). No entanto, vale ressaltar que o contato de resíduos contendo PCDD/Fs com águas superficiais pode levar ao comprometimento de diversos ecossistemas, já que esses compostos são acumulativos na cadeia alimentar de organismos aquáticos (Lintelmann et al., 2003).

No Brasil, não existem dados precisos em relação a produção de PCDD/Fs anualmente. No entanto, entre alguns países desenvolvidos, os dados mostram que, apenas no Japão, 5,2kg de PCDD/Fs são gerados anualmente, sendo a incineração de resíduos sólidos o principal responsável por 90% desta quantidade. Na Europa, 6,5kg são gerados de maneira análoga (Lintelmann et al., 2003).

Por suas propriedades tóxicas, há um grande interesse científico ao longo dos últimos 30 anos sobre o metabolismo destes compostos em peixes e mamíferos, além da compreensão de seu destino no meio ambiente, onde inúmeros trabalhos vêm sendo apresentados mostrando de diversas formas, a alta toxicidade dessa classe de compostos.

## **5.2 Tratamento do efluente da indústria de carnes (suínos e aves) por flotação por ar dissolvido (FAD)**

Nesta etapa de testes de flotação por ar dissolvido, parâmetros com maior relevância em relação à eficiência de remoção de matéria orgânica foram analisados. Com base nos testes anteriores, novas condições operacionais foram fixadas, entre elas:

- Volume na coluna: 1 litro de efluente
- Volume de recirculação: 0,1 e 0,2 litro (10 e 20% de reciclo)
- Pressão de trabalho: 3, 4 e 5 bar (saturação)
- Tempo de saturação: 10 minutos

- Tempo de flotação: 5 minutos

O volume de reciclo foi avaliado no intuito de se comparar a eficiência de diferentes volumes de recirculação de ar saturado na eficiência do tratamento, embora alguns autores afirmem que não há variação significativa para volumes superiores a 5% (Centurione Filho e Di Bernardo, 2004; Sarbu et al., 2005). Quanto ao tempo e a pressão de saturação, Couto et al. (2004) obtiveram resultados ótimos para o tratamento de efluente de laticínios a partir de valores similares (10 minutos e 5 bar, respectivamente).

Antes dos testes de flotação, análises físico-químicas do efluente bruto foram realizadas, com número de repetições que variaram entre 3 a 6 de acordo com o parâmetro avaliado. A Tabela 9 mostra os resultados da caracterização inicial do efluente, e esses resultados mostram que o efluente possui uma elevada carga orgânica em termos de DQO e DBO, além de altas concentrações de nitrogênio e fósforo. A contagem de coliformes foi realizada por meio de diluições sucessivas (acima de 1.000.000), enquanto a maioria dos demais parâmetros foram realizadas diluições da ordem de 1:10 e/ou 1:20, com exceção de turbidez, DBO<sub>5</sub> e pH, onde não foram realizadas quaisquer tipos de diluição.

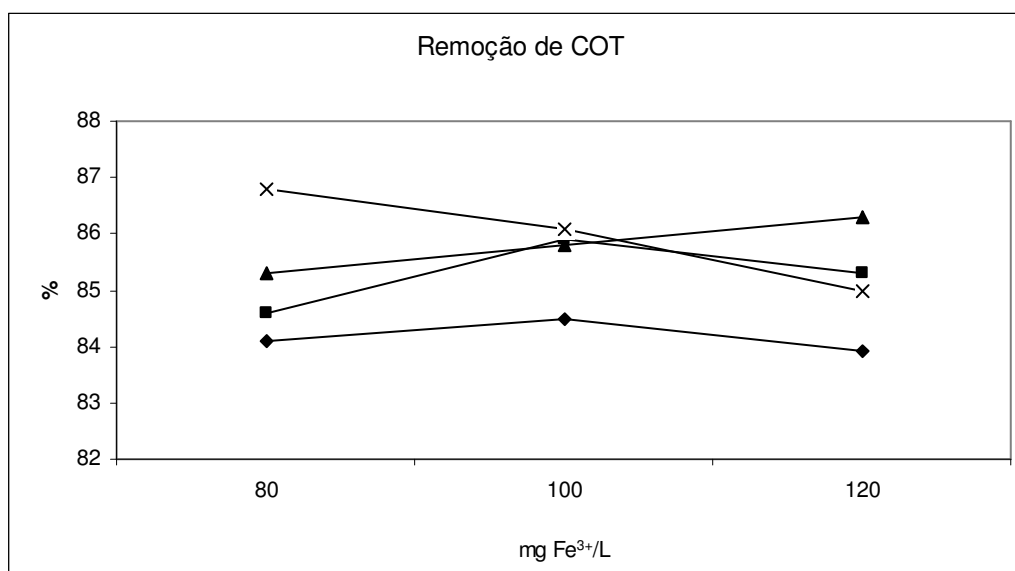
**Tabela 9.** Características físico-químicas do efluente da indústria de processamento de carnes utilizado nos testes

Parâmetro	Média	Valores
pH	6,7	6,5 – 6,9
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	7.667	7.445 – 7.833
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	6.230	5.850 – 7.000
COT (mg C .L <sup>-1</sup> )	2.270	2.200 – 2.500
N <sub>total</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	190	181 – 198
N-NH <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	80,4	79,8 – 81,0
P <sub>total</sub> (mg P .L <sup>-1</sup> )	173	168 - 178
Turbidez (uT, NTU)	1.000	> 1.000
E. coli (NMP/100ml)	9,44x10 <sup>7</sup>	1,28x10 <sup>7</sup> – 1,76x10 <sup>8</sup>
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,81	0,78 – 0,89

O efluente apresenta características semelhantes ao anteriormente reportado por Aguilar et al. (2003 e 2005), de Sena (2008b) e de Nardi (2008). A biodegradabilidade do efluente bruto, avaliada como  $DBO_5/DQO$  é alta, o que implica que estes resíduos podem ser facilmente tratados biologicamente após algum tratamento primário, para redução de parte de sua carga orgânica.

### 5.2.1 Avaliação do volume de reciclo e pressão de saturação no sistema FAD

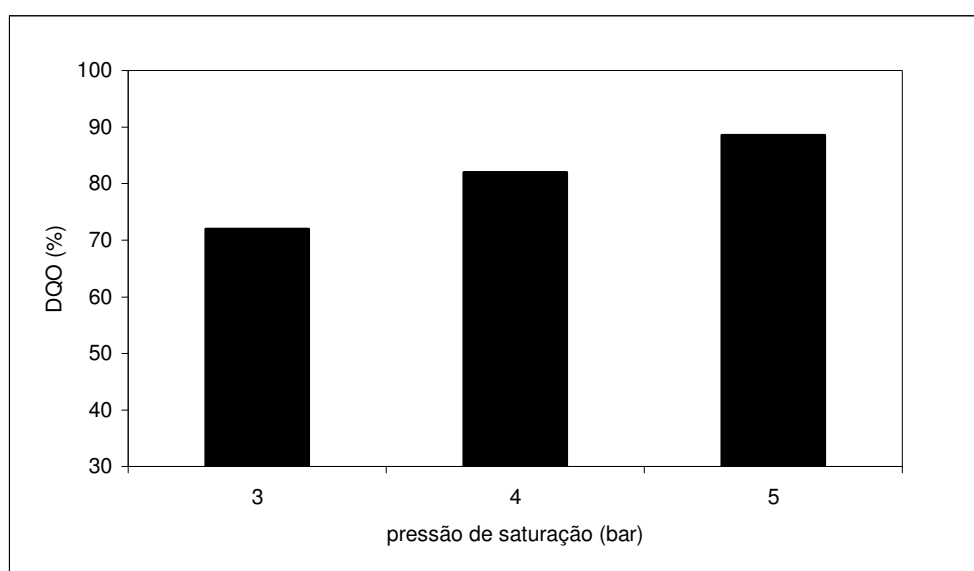
O percentual de reciclo no sistema FAD foi avaliado através de ensaios de flotação utilizando 10 e 20% de água saturada de recirculação (R). Como parâmetro de eficiência de separação de matéria orgânica, a fração de COT das amostras foi avaliada. A Figura 12 a seguir mostra os resultados obtidos pela avaliação do percentual de reciclo no tratamento por flotação utilizando sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) como coagulante (80, 100 e 120 mg  $Fe^{3+}/L$ ), com e sem a adição de polímero aniônico (PAM) como coadjuvante de coagulação (2 mg/L).



**Figura 12.** Remoção de COT pelo sistema FAD para diferentes condições de coagulação e percentual de recirculação: (Coagulação apenas com  $Fe_2(SO_4)_3$ , (♦) 10%R, (■) 20%R, e; Coagulação-floculação com  $Fe_2(SO_4)_3$  e PAM, (▲) 10%R, (x) 20%R).

A Figura 12 mostra que não há expressiva variação na remoção de COT entre ambos os percentuais de reciclo de água saturada. A variação máxima de remoção de COT para os diferentes tratamentos foi inferior a 3%, tanto para os diferentes tratamentos com coagulante e PAM como para o percentual de reciclo. Resultados levemente superiores de remoção de COT foram alcançados com os tratamentos utilizando PAM como coadjuvante de coagulação.

A Figura 13 mostra o incremento na eficiência de separação através da remoção de DQO pela variação na pressão de saturação no sistema FAD. A condição de saturação (5 bar) aplicada mostrou ser mais eficiente que a condição anteriormente utilizada (4 bar), resultando em uma maior remoção de matéria orgânica pela sistema FAD, sugerindo ainda que essas diferentes condições geram bolhas de diferentes tamanhos. De acordo com Couto et al. (2004), e mais recentemente Sumikura et al. (2007), pressões de saturação acima de 5 bar são capazes de gerar microbolhas com diâmetro médio (Db) que varia entre 35 a 40 $\mu$ m, enquanto pressões iguais ou inferiores a 4 bar, geram microbolhas com diâmetro médio superior a 60 $\mu$ m.



**Figura 13.** Remoção de DQO pelo sistema FAD para diferentes pressões de saturação (Coagulação com 80 mg  $\text{Fe}^{3+}$ /L, 20% de recirculação).



Couto et al. (2004) também obtiveram resultados similares tanto para a geração de diferentes diâmetros de microbolhas, como em relação a eficiência de separação de sólidos através das diferentes pressões de saturação, 3, 4 e 5 bar. Em outro estudo, Edzwald (1995) avaliou a distribuição de bolhas a partir de diferentes pressões de saturação, alcançando diâmetros médios entre 20 e 140µm para pressões que variavam de 2 até 8 bar. No entanto, este mesmo trabalho sugere uma distribuição mais uniforme de microbolhas da ordem de 40µm sob pressões entre 4 e 6 bar.

Estes resultados demonstram que a eficiência de remoção nestas condições pode ser considerada como ideal, já que sob condições diferentes a distribuição do diâmetro médio de bolhas não é uniforme. Para as condições estudadas, 5 bar de pressão e 10 minutos de saturação, os resultados foram satisfatórios, pois os percentuais de separação acima de 95% são mais dependentes das demais condições de operação, como dosagem de coagulante, eficiência do tratamento, etc., do que das condições da flotação por ar dissolvido.

#### 5.2.2 Remoção de matéria orgânica

A remoção média de material orgânico do efluente por FAD foi avaliada através de parâmetros físico-químicos. Os resultados são expressos na forma de eficiência de separação ( $\eta\%$ ) para os diferentes parâmetros avaliados, entre eles as demandas químicas e bioquímicas de oxigênio, carbono orgânico total e turbidez, tanto para os tratamentos de coagulação com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , como para coagulação-floculação utilizando  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e poliacrilamida aniônica, como mostra a Tabela 10 a seguir.

**Tabela 10.** Eficiência de separação dos tratamentos por FAD

FAD	(mg/L)			$\eta\%$ , eficiência de separação (média)					
	Fe <sup>3+</sup>	PAM	DQO	DBO <sub>5</sub>	COT	N <sub>total</sub>	N-NH <sub>3</sub>	P <sub>total</sub>	uT
Coagulação	80	-	87,9	88,2	83,8	65,2	29,7	93,4	90,4
	100	-	88,2	89,0	84,8	64,9	30,1	93,9	95,7
	120	-	89,3	89,0	84,1	65,5	29,4	94,1	94,1
Coag./Floculação	80	2	89,9	90,4	86,0	65,0	33,4	94,7	98,0
	100	2	90,5	91,2	85,8	64,5	31,9	94,5	97,6
	120	2	90,3	90,6	85,7	65,8	28,2	94,4	95,4

Pela Tabela 10, é possível observar que a eficiência de separação foi elevada, principalmente para os parâmetros turbidez (uT), fósforo total, DQO, DBO<sub>5</sub> e COT. A elevada remoção de sólidos pela flotação através das microbolhas é responsável por grande parte da remoção de DQO e COT, já que a maior parte destes parâmetros está associada a fração de sólidos suspensos e material coloidal que é agregado e conseqüentemente separados do efluente pela coagulação. A remoção de turbidez pode ser interpretada como maneira indireta como remoção de sólidos totais, devido a grande quantidade de material suspenso responsável pela turbidez, principalmente sólidos e partículas diversas com diâmetros que podem variar de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ .

Recentemente, de Nardi et al. (2008) avaliaram um sistema industrial de flotação por ar dissolvido utilizando policloreto de alumínio (PAC) e poliacrilamida catiônica como reagentes de coagulação, alcançando remoções de DQO e P<sub>total</sub> entre 49-77% e 4-34%, respectivamente. No entanto, de acordo com Schoenhals (2006), resultados entre 41-96% de remoção de fósforo são alcançados por coagulação-floculação utilizando sais de ferro ou PAC como coagulantes. Aguilar et al. (2005) reportam a eficiência de remoção de fósforo total e ortofosfatos variando entre 99,1 e 99,9% por coagulação-floculação em teste de jarros para efluentes de abatedouros de frango, porém, utilizando dosagens de coagulante e coadjuvantes de coagulação bem superiores às dosagens deste estudo.

Segundo Aguilar et al. (2002), a remoção de fósforo por processos de coagulação ocorre pela remoção de sólidos durante o processo, os quais os fosfatos estão incorporados, pela adsorção direta dos íons de fosfato nos produtos de hidrólise formados pelo íon metálico utilizado como coagulante, e também através da precipitação pelos sais metálicos utilizados como coagulante.

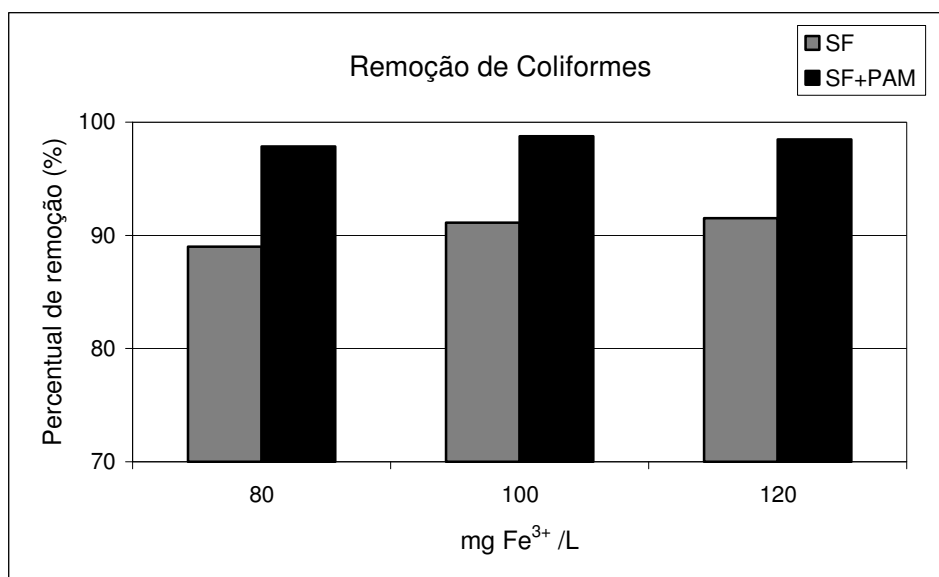
Por outro lado, a Tabela 10 mostra que a eficiência de separação de material nitrogenado, nitrogênio total e amoniacal, é relativamente baixa quando comparada aos demais parâmetros. Em plantas de tratamento de efluentes, remoções de nitrogênio sob condições seguras para descarte do efluente tratado só são alcançadas após tratamentos secundários e terciários, geralmente através de sistemas de nitrificação e denitrificação. Ainda, pôde-se constatar que a forma predominante de nitrogênio é de nitrogênio amoniacal, caracterizando um típico efluente bruto, ou seja, em que o processo de nitrificação esteve estático ou atuou de forma lenta (Schoenhals et al., 2006).

### 5.2.3 Remoção de coliformes

Embora tratamentos primários baseados em coagulação e floculação não tenham como finalidade principal a remoção de coliformes, remoções entre 50-90% são geralmente alcançadas (Gantzer et al., 2001). A elevada remoção se deve ao fato de que grande parte dos microrganismos presentes em águas e efluentes estarem adsorvidos, ou somente aderidos às partículas sólidas que são eficientemente separadas do meio líquido pelos fenômenos de coagulação-floculação. Segundo Mittal (2006), elevados percentuais de remoção (> 99,9%) de bactérias, entre eles o grupo coliformes, são apenas alcançados após processos de sedimentação e filtração, seguido de tratamento por lodos ativados e lagoas de estabilização em série com TRH superior a 25 dias.

A Figura 14 mostra a eficiência de remoção de coliformes pelo sistema FAD utilizando coagulação (SF – sulfato férrico) e coagulação-floculação

(SF+PAM – sulfato férrico em conjunto com PAM) como métodos físico-químicos de separação.



**Figura 14.** Remoção de coliformes pelo sistema FAD utilizando apenas coagulação e coagulação-floculação.

Pela Figura 14, percebe-se que houve uma maior remoção de coliformes com a utilização de sulfato férrico e PAM como coadjuvante de coagulação em relação à coagulação com sulfato férrico isoladamente. De acordo com Taniguchi et al. (2005), a elevada remoção de coliformes por coagulação ocorre porque a superfície celular desses microrganismos é geralmente carregada negativamente, sendo atraída pelas cargas positivas geradas pelos coagulantes inorgânicos em solução ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Segundo Entry et al. (2003), a eficácia da ação conjunta de coagulantes e PAM na remoção de coliformes se deve tanto pela aderência dos microrganismos às moléculas do polímero como pela formação de pontes entre os microrganismos e os cátions do coagulante com os sítios aniônicos da cadeia da PAM.

### **5.3 Tratamento utilizando flotação por ar dissolvido seguido de processos de oxidação avançada**

Embora o tratamento primário utilizando flotação por ar dissolvido possua uma elevada eficiência de separação de matéria orgânica e coliformes, tratamentos posteriores são necessários para que o efluente atinja níveis seguros para descarte e/ou reuso. Entre os tratamentos de elevada eficiência, destacam-se os POAs, entre eles, processos que utilizam a geração de radicais hidroxil.

Para avaliar a eficiência de POAs como um tratamento secundário ao processo FAD, processos com  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton),  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (foto-Fenton) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foram utilizados após a flotação.

A partir dos resultados anteriores, onde a dosagem de peróxido de hidrogênio variou em relação à concentração de DQO sob razões de 1:0,3 , 1:0,6 e 1:1 (sendo esta última considerada como a condição estequiométrica), foi observado que os melhores resultados ocorreram com os tratamentos que utilizaram concentrações estequiométricas, nos tratamentos por foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Por este motivo, esta segunda etapa de experimentos foi realizada sob as condições acima citadas.

Durante os testes anteriores, também foi observado que a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  dos tratamentos com POAs reduziu significativamente para os ensaios que tinham sido submetidos à coagulação-floculação utilizando PAM, que geralmente apresenta concentrações residuais após a floculação, o que sugere que a presença da poliacrilamida durante o processo de oxidação possa acrescentar toxicidade ao efluente tratado, possivelmente devido à degradação da molécula de poliacrilamida (de baixa toxicidade) em algum composto (ou seu próprio monômero) de toxicidade superior.

A fim de avaliar essas condições, todos os tratamentos com POAs foram realizados com o efluente tratado por FAD utilizando apenas sulfato férrico como coagulante, sem nenhuma adição de PAM durante os testes de flotação. A partir da geração de efluentes tratados por FAD, sem adição ou residual de PAM, ensaios de oxidação avançada foram realizados utilizando o efluente em

determinadas condições, simulando-se assim, uma concentração residual de PAM a ser tratada por POAs, sob concentrações de 0, 0,5 e 1,0 mg/L de PAM (Flonex 9073, polímero usado na coagulação-floculação no sistema FAD) adicionada ao efluente antes do tratamento por oxidação.

As condições dos processos de oxidação avançada das amostras de efluente são descritas na Tabela 11. Para melhor avaliar os tratamentos entre si, o pH foi ajustado para  $3,0 \pm 0,1$  para todos os testes, devido à condição inerente aos processos Fenton e foto-Fenton para que não haja precipitação do íons  $\text{Fe}^{2+}$ , e sob temperaturas de 25°C.

**Tabela 11.** Condições dos POAs após o tratamento por FAD

Processo (POA)		$[\text{PAM}]_{\text{res.}}^1$ mg/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg/L	$[\text{Fe}^{2+}]$ mg/L	$\text{pH}_{\text{reação}}$	$t_{\text{reação}}$ (min.)
<i>Fenton (FE)</i> $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	FE1	0,0				
	FE2	0,5	800	160	3	180
	FE3	1,0				
<i>Fotoperoxidação (PE)</i> $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	PE1	0,0				
	PE2	0,5	800	-	3	120
	PE3	1,0				
<i>Foto-Fenton (FF)</i> $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	FF1	0,0				
	FF2	0,5	800	160	3	120
	FF3	1,0				

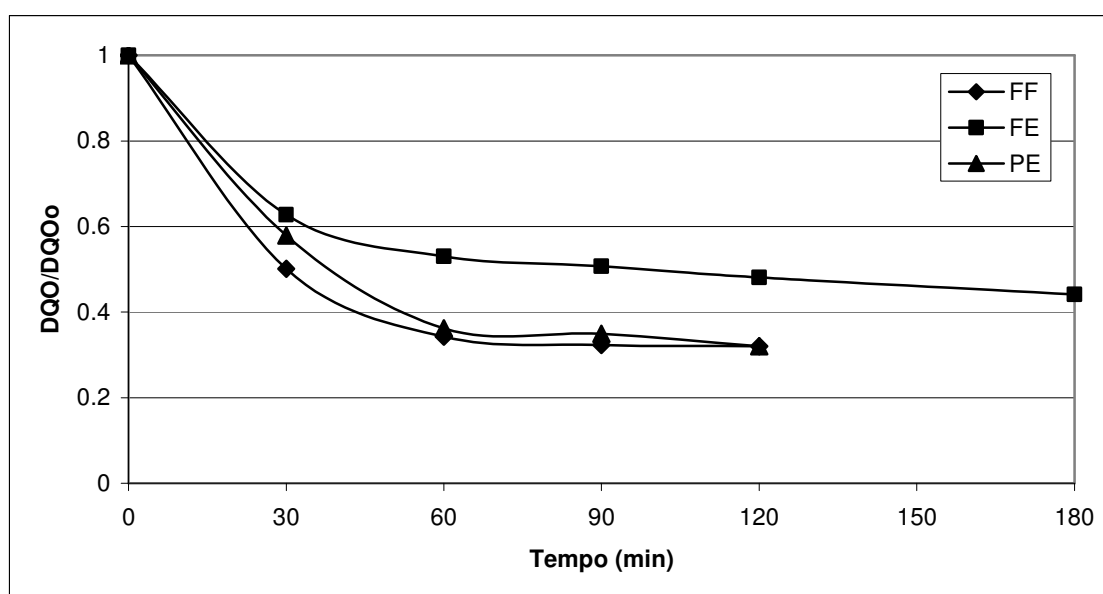
<sup>1</sup> concentração de PAM intencionalmente adicionada ao efluente antes dos POAs

Embora não exista um consenso na literatura em relação à dosagem ideal de peróxido de hidrogênio para o tratamento por POAs, foi utilizado a razão 1:1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO) estequiométrico, considerando-se que, sob condições ideais, cada molécula de peróxido gera, pelo menos, 1 (um) radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ).

Os processos de oxidação foram acompanhados através da análise de DQO e peróxido de hidrogênio residual como parâmetros de degradação de matéria orgânica, em intervalos de 30 minutos. A ausência de peróxido residual

no meio, durante as reações, foi considerada como o parâmetro analítico para justificar o término da reação, sendo 2 horas para os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto-Fenton, e 3 horas para o processo Fenton.

Após o término dos POAs, etapas de ajuste de pH e precipitação do ferro, conforme necessário para cada processo, foram realizadas para posterior análise das oxidações. A Figura 15 mostra o decaimento da DQO ao longo dos tratamentos para os POAs.



**Figura 15.** Avaliação do decaimento da concentração de DQO do efluente durante os POAs: pH 3,0, 25°C ; (-■-) Fenton, 800mg $\text{H}_2\text{O}_2$ /L e 160mg $\text{Fe}^{2+}$ /L ; (-▲-) foto-peroxidação ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), 800mg $\text{H}_2\text{O}_2$ /L e Luz UV (150W) ; (-◆-) foto-Fenton, 800mg $\text{H}_2\text{O}_2$ /L, 160mg $\text{Fe}^{2+}$ /L e Luz UV (150W).

Para os tratamentos Fenton e foto-Fenton, a dosagem de ferro ferroso foi calculada a partir da concentração inicial de peróxido de hidrogênio no tratamento, como sendo a razão 5:1 ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ ). Sob condições similares, Schrank (2003) obteve os melhores resultados para remoção de DQO e COT no tratamento de efluente de curtume, verificando que, utilizando maiores concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ , houve uma menor eficiência de remoção devido ao íon

ferro competir com a matéria orgânica presente no efluente, fato também reportado por Neyens e Baeyens (2003).

A Figura 15 mostra que a degradação da matéria orgânica presente no efluente, sob as condições estequiométricas estabelecidas, apresenta uma satisfatória eficiência na eliminação da DQO para todos os três tratamentos por oxidação. No entanto, os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto-Fenton apresentaram maior eliminação da DQO, o que inclui tanto o processo de oxidação como a precipitação da matéria orgânica coagulada pelos íons ferro ao final do processo no caso do processo foto-Fenton. O processo Fenton apresentou menor eficiência de remoção de DQO, e apresentou-se mais lento em relação ao consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para geração de radicais hidroxil, ressaltando o importante papel da irradiação UV neste tipo de oxidação.

#### 5.3.1 Processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) aplicado ao efluente tratado por FAD

Os resultados obtidos com o processo Fenton,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , após 3 horas de reação, aplicado ao efluente tratado por FAD, contendo 0, 0,5 e 1,0 mg/L de PAM residual, são mostrados na Tabela 12. Pela tabela, é possível observar que a eficiência do processo Fenton na remoção de matéria orgânica em geral, principalmente  $\text{DBO}_5$ , DQO e fósforo total, onde a remoção deste último encontra-se intrinsecamente ligada ao processo de precipitação dos íons ferro após o processo de oxidação. Os resultados também mostram a diminuição da razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  com a presença de PAM residual (intencionalmente adicionada) no efluente após o tratamento.

A oxidação da matéria orgânica nitrogenada presente tanto no efluente como na PAM favoreceu a conversão de nitrogênio total (constituente das proteínas) em nitrato e nitrito como produtos das reações de oxidação. Para a amostra FE1, oxidação por Fenton sem PAM residual, a concentração de nitrogênio amoniacal foi eficientemente reduzida, enquanto para as amostras FE2 e FE3 (que possuem 0,5 e 1,0 mg/L de PAM residual, respectivamente) a



redução não foi tão acentuada, provavelmente devido à geração de N-NH<sub>3</sub> a partir da oxidação da PAM.

**Tabela 12.** Características físico-químicas do efluente tratado por FAD submetido ao processo Fenton

Tratamentos	Bruto	FAD	POA (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )			VMP <sup>b</sup>
			FE1	FE2	FE3	
[PAM] <sub>residual</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,0	0,5	1,0	-
pH	6,7	4,8	7,0	7,0	7,0	6-9
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	7.667	866	361	365	428	-
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	6.230	625	161	83	90	60
COT (mg C .L <sup>-1</sup> )	2.270	315	182	196	203	-
N <sub>total</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	190	75	51	54	54	10
N-NH <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	80,4	61	12	54	54	20 <sup>c</sup>
N-NO <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	-	0,0	0,0	1,0	0,5	-
N-NO <sub>2</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	-	5,0	15,0	8,0	10,0	-
P <sub>total</sub> (mg P .L <sup>-1</sup> )	173	3,5	0,32	0,31	0,28	1,0
Turbidez (uT, NTU)	>1000	51,4	33	35	36	-
<i>E. coli</i> (NMP/100ml)	9,4x10 <sup>7</sup>	1,28x10 <sup>6</sup>	6,4x10 <sup>5</sup>	1,0x10 <sup>3</sup>	2,0x10 <sup>3</sup>	2,0x10 <sup>4</sup>
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,81	0,72	0,44	0,23	0,21	-
Toxicidade FD <sub>D</sub> <sup>a</sup>	-	16	2	2	2	2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Fator de diluição sem efeito (FD) para o microcrustáceo *Daphnia magna*

<sup>b</sup> Valores máximos permissíveis pelo decreto FATMA nº 14.250/1981

<sup>c</sup> Valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº 357/2005

<sup>d</sup> Valor máximo estabelecido pela portaria FATMA nº 017/2002

Além disso, foi observada uma elevada eliminação ou inativação de coliformes nos tratamentos contendo PAM residual, o que somada à diminuição da biodegradabilidade do efluente (expressa pela razão DBO<sub>5</sub>/DQO), sugere que a presença de PAM residual no efluente possa gerar algum produto de elevada toxicidade ao efluente tratado, possivelmente, acrilamida, monômero base da cadeia da poliacrilamida que possui elevada toxicidade, podendo ser liberado no meio pela parcial quebra do polímero.

A fim de se avaliar a toxicidade antes e após os tratamentos, ensaios de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* mostraram que o tratamento por Fenton apresentou elevada eficiência em relação à redução da toxicidade do efluente após o POA, no entanto, não houve diferenças significativas que possam sugerir que os resíduos do processo de oxidação da PAM aumentem a toxicidade do efluente após o tratamento. Com exceção aos ensaios de toxicidade, os resultados também mostraram que o efluente tratado por FAD seguido de oxidação pelo processo Fenton não foi capaz de atingir parte dos valores máximos permissíveis estabelecidos pela legislação.

### 5.3.2 Processo $H_2O_2$ /UV aplicado ao efluente tratado por FAD

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos com o processo de fotoperoxidação,  $H_2O_2$ /UV, após 2 horas de reação, aplicado ao efluente tratado por FAD, contendo 0, 0,5 e 1,0 mg/L de PAM residual.

Diferentemente do processo Fenton, o processo  $H_2O_2$ /UV obteve uma menor eficiência de eliminação de todos os parâmetros avaliados, com exceção à COT e coliformes. A comparação entre os resultados mostra a influência do polímero PAM na eficiência de degradação da matéria orgânica pelo processo  $H_2O_2$ /UV, reduzindo significativamente a remoção de fósforo por não haver precipitação final pelo processo, bem como pela menor redução da  $DBO_5$  do efluente tratado.

A oxidação da fração orgânica nitrogenada favoreceu a conversão de nitrogênio total em nitrato e nitrito como produtos das reações de oxidação, assim como no processo Fenton, onde a concentração de nitrogênio amoniacal foi eficientemente reduzida na amostra PE1, enquanto para as amostras PE2 e PE3, a redução não foi tão acentuada.

**Tabela 13.** Características físico-químicas do efluente tratado por FAD submetido ao processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Tratamentos	Bruto	FAD	POA (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)			
			PE1	PE2	PE3	VMP <sup>b</sup>
[PAM] <sub>residual</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,0	0,5	1,0	-
pH	6,7	4,8	7,0	7,0	7,0	6-9
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	7.667	866	375	462	451	-
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	6.230	625	261	232	209	60
COT (mg C .L <sup>-1</sup> )	2.270	315	155	193	181	-
N <sub>total</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	190	75	56	60	60	10
N-NH <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	80,4	61	15	48	57	20 <sup>c</sup>
N-NO <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	-	0,0	3,0	3,0	4,0	-
N-NO <sub>2</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	-	5,0	15,0	25,0	25,0	-
P <sub>total</sub> (mg P .L <sup>-1</sup> )	173	3,5	1,12	2,58	2,28	1,0
Turbidez (uT, NTU)	>1000	51,4	17	44	51	-
<i>E. coli</i> (NMP/100ml)	9,4x10 <sup>7</sup>	1,28x10 <sup>6</sup>	3,20x10 <sup>5</sup>	0	0	2,0x10 <sup>4</sup>
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,81	0,72	0,70	0,50	0,46	-
Toxicidade FD <sub>D</sub> <sup>a</sup>	-	16	1	1	2	2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Fator de diluição sem efeito (FD) para o microcrustáceo *Daphnia magna*

<sup>b</sup> Valores máximos permissíveis pelo decreto FATMA nº 14.250/1981

<sup>c</sup> Valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº 357/2005

<sup>d</sup> Valor máximo estabelecido pela portaria FATMA nº 017/2002

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO dos tratamentos resultou em valores superiores ao do processo Fenton, onde na ausência de PAM residual, não houve expressiva variação deste parâmetro, embora assim como no tratamento por Fenton, a presença de PAM residual resultou em um decréscimo na biodegradabilidade do efluente tratado, análoga e provavelmente, devido à liberação de compostos tóxicos liberados da degradação da PAM pelos radicais hidroxil.

A presença de compostos tóxicos pela degradação da PAM também pode ser observada, embora de maneira indireta, pela ausência de coliformes nas amostras contendo PAM residual. No entanto, os ensaios de toxicidade por *Daphnia magna* não comprovaram essa suposição, mas reforçam a elevada eficiência de redução de matéria orgânica do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. De maneira análoga ao processo Fenton, os resultados também mostraram que o tratamento

por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV não foi capaz de atingir parte dos valores máximos permissíveis estabelecidos pela legislação, com exceção a toxicidade.

### 5.3.3 Processo foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) aplicado ao efluente tratado por FAD

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos com o processo foto-Fenton, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, aplicado ao efluente tratado por FAD, contendo 0, 0,5 e 1,0 mg/L de PAM residual.

**Tabela 14.** Características físico-químicas do efluente tratado por FAD submetido ao processo foto-Fenton

Tratamentos	Bruto	FAD	POA (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)			VMP <sup>b</sup>
			FF1	FF2	FF3	
[PAM] <sub>residual</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	-	-	0,0	0,5	1,0	-
pH	6,7	4,8	7,0	7,0	7,0	6-9
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	7.667	866	404	370	376	-
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	6.230	625	148	67	80	60
COT (mg C .L <sup>-1</sup> )	2.270	315	183	158	161	-
N <sub>total</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	190	75	60	61	61	10
N-NH <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	80,4	61	12	58	60	20 <sup>c</sup>
N-NO <sub>3</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	-	0,0	0,0	1,5	2,0	-
N-NO <sub>2</sub> (mg N .L <sup>-1</sup> )	-	5,0	15,0	15,0	15,0	-
P <sub>total</sub> (mg P .L <sup>-1</sup> )	173	3,5	0,31	0,14	0,15	1,0
Turbidez (uT, NTU)	>1000	51,4	37	29	44	-
<i>E. coli</i> (NMP/100ml)	9,4x10 <sup>7</sup>	1,28x10 <sup>6</sup>	0	0	0	2,0x10 <sup>4</sup>
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,81	0,72	0,37	0,18	0,21	-
Toxicidade FD <sub>D</sub> <sup>a</sup>	-	16	1	1	1	2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Fator de diluição sem efeito (FD) para o microcrustáceo *Daphnia magna*

<sup>b</sup> Valores máximos permissíveis pelo decreto FATMA nº 14.250/1981

<sup>c</sup> Valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº 357/2005

<sup>d</sup> Valor máximo estabelecido pela portaria FATMA nº 017/2002

De maneira análoga ao processo Fenton, o processo foto-Fenton obteve elevada eliminação de matéria orgânica, e elevada remoção do fósforo pela precipitação do ferro ao final do processo. Além disso, o processo foto-Fenton promoveu a eliminação completa de coliformes para todos os tratamentos, o que demonstra a elevada eficiência de degradação do tratamento. No entanto, assim como o processo Fenton, o tratamento diminuiu a biodegradabilidade do efluente tratado, em termos de  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ .

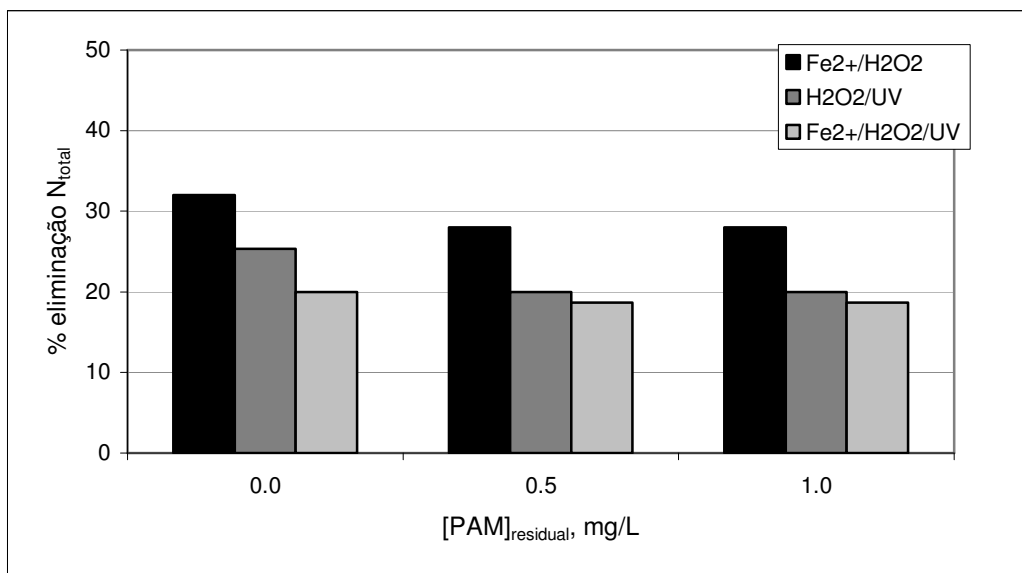
A oxidação da matéria orgânica nitrogenada presente no efluente e na PAM favoreceu a conversão de nitrogênio total em nitrato e nitrito como produtos das reações de oxidação, embora a presença de PAM tenha elevado a concentração de nitrogênio amoniacal, como anteriormente observado pelos demais tratamentos. Também, foi observada a completa eliminação de coliformes em todas as amostras submetidas ao processo foto-Fenton, bem como a completa eliminação da toxicidade do efluente, o que sugere que este processo apresentou maior eficiência quando comparado aos demais. Além disso, os resultados também sugerem que esse tratamento possui maior capacidade de atender aos requisitos da legislação quando comparado aos demais processos de oxidação.

Neste contexto, os resultados apontam que a presença de concentrações residuais de PAM possui efeitos negativos ao tratamento que devem ser monitorados, como a redução na eliminação de nitrogênio amoniacal e geração de nitrato.

#### 5.3.4 Influência da PAM na biodegradabilidade do efluente tratado

Os resultados anteriormente apresentados evidenciam a influência geralmente negativa da oxidação da PAM em conjunto com a matéria orgânica do efluente, o que pode ser descrito como uma condição pouco favorável a aplicação de POAs em efluentes contendo concentrações residuais de poliacrilamida. As Figuras 16 e 17 mostram a influência da PAM na eliminação

de nitrogênio,  $N_{\text{total}}$  e  $N\text{-NH}_3$ , respectivamente, para os três tratamentos oxidativos aplicados ao efluente pós FAD.

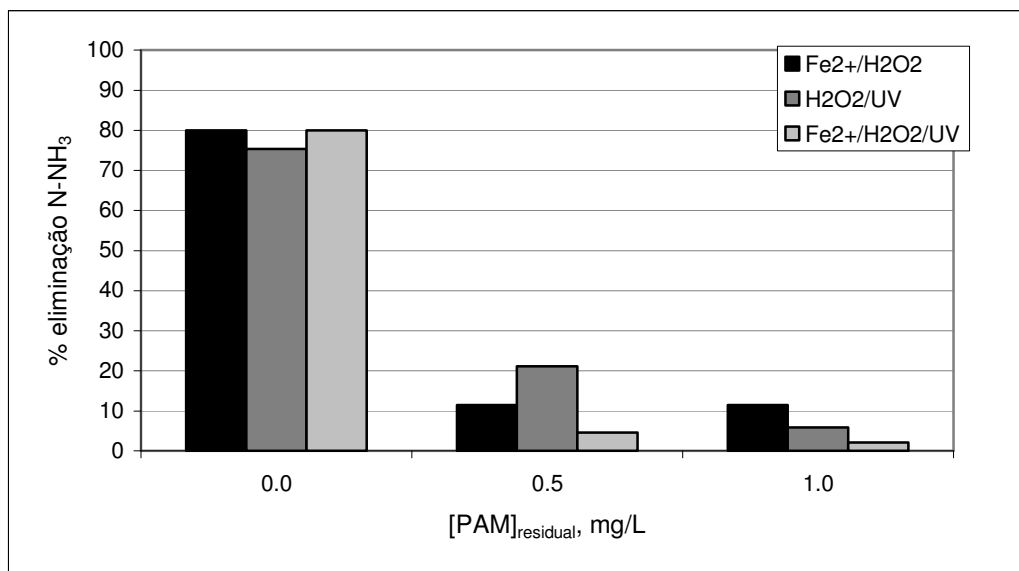


**Figura 16.** Influência da presença de PAM na eliminação de nitrogênio total pelos POAs.

A figura mostra que a remoção de nitrogênio pelos POAs foi baixa, principalmente quanto à remoção média de nitrogênio total. A Figura 16 também mostra que há uma redução na eficiência de remoção diretamente proporcional a concentração de PAM residual nas amostras, fato que pode ter relação com a determinação, também, do nitrogênio presente nos monômeros da PAM. No entanto, devido à composição orgânica da poliacrilamida, não há correlação direta entre a concentração de nitrogênio total e a concentração residual de PAM.

O processo Fenton apresentou o maior percentual de eliminação de  $N_{\text{total}}$ , seguido pelo processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto-Fenton, respectivamente. Parte dessa redução pode estar associada à oxidação do nitrogênio presente no material protéico que constitui o efluente das indústrias de processamento de carnes.

A Figura 17 apresenta os resultados para a redução de nitrogênio amoniacal do efluente pelos POAs.



**Figura 17.** Influência da presença de PAM na eliminação de nitrogênio amoniacal pelos POAs.

Pela Figura 17 é possível observar um acentuado decaimento da remoção de nitrogênio amoniacal nas amostras que apresentaram concentrações residuais de PAM. Diversos autores destacam a eliminação de material nitrogenado, ou na forma de nitrogênio total, ou na forma de nitrogênio amoniacal, em tratamentos por oxidação (Maletzky e Bauer, 1998; Schrank, 2003; Dwyer et al., 2008; Dwyer e Lant, 2008). Os resultados indicam que, enquanto parte da amônia é oxidada pelos POAs, a oxidação da cadeia da poliacrilamida ocorre, principalmente, pelo ataque não seletivo dos radicais  $\bullet\text{OH}$  à ligação carbono-nitrogênio do radical amida ( $-\text{CONH}_2$ ), de acordo com um dos mecanismos para a degradação por oxidação em meio ácido da poliacrilamida gerando poli(acrilamida-co- ácido acrílico),  $[\text{P}(\text{AM-co-AA})]$ , proposto por Caulfield et al. (2002).



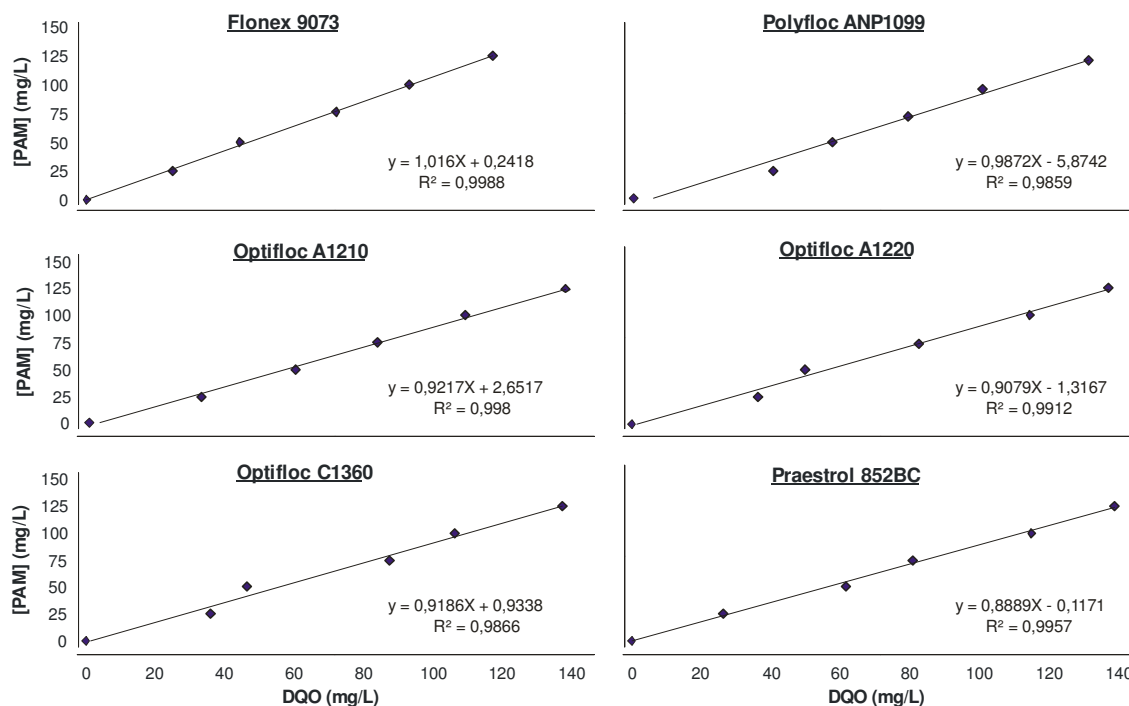
De acordo com o U.S. EPA (2004), a amônia presente em efluentes de indústria de processamento de carnes pode ter origem tanto como produto da mineralização do nitrogênio orgânico presente nas proteínas, como da utilização de agentes de sanitização e limpeza. No entanto, a geração de amônia nos processos de oxidação contendo PAM residual sugere que os radicais  $\bullet\text{OH}$  dão preferência à ruptura da ligação C-N do polímero em relação à oxidação direta de amônia em nitrato.

#### **5.4 Degradação e caracterização das PAMs sob oxidação**

Para avaliar a oxidação das PAMs e de seus produtos de degradação, bem como a eficiência de eliminação destas diferentes reações de oxidação, 6 diferentes polímeros à base de poliacrilamida foram submetidos a diferentes processos de oxidação avançada para investigar a degradação das PAMs, e identificar possíveis produtos da oxidação.

Por ser um parâmetro de simples determinação, a DQO foi escolhida para avaliar a degradação da PAM durante os POAs, tendo em vista que esses polímeros são completamente orgânicos, cuja composição apresenta grupos amida ( $-\text{CONH}_2$ ) ligada a longas cadeias alifáticas constituídas de carbono e hidrogênio. A Figura 18 mostra os resultados da análise de DQO em relação às distintas concentrações das diferentes poliacrilamidas analisadas, previamente solubilizadas em água destilada, sem ajuste de pH, e em concentrações de 0, 25, 50, 75, 100 e 125 mg PAM /L.





**Figura 18.** Determinação da concentração de PAM pela análise de DQO.

A Figura 18 mostra que as determinações de DQO possuem correlação direta com a quantidade de PAM presente na amostra, de forma que, é possível avaliar a degradação da PAM em função do decaimento da DQO durante os processos de oxidação.

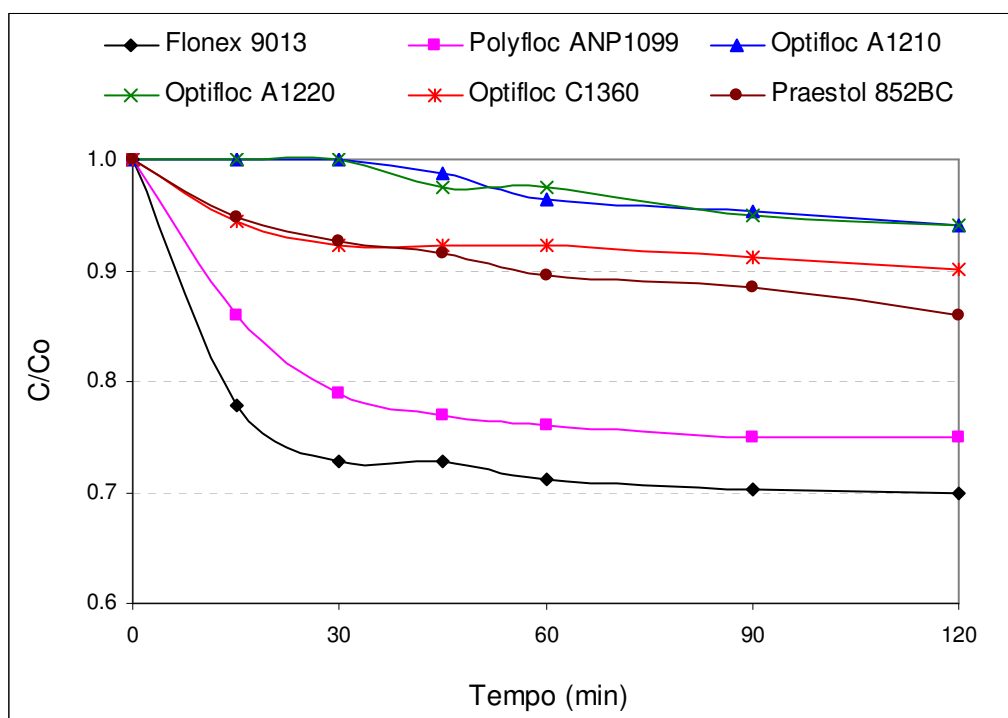
Na Tabela 15 a seguir, é possível observar as características das diferentes PAMs analisadas, tanto para as PAMs aniônicas como para as catiônicas, bem como as condições dos POAs utilizados no tratamento, com concentração inicial de PAM igual a 100mg/L em pH 3,0, temperatura ambiente (entre 20 a 25°C) e mesmas condições de irradiação UV (150W), com exceção da reação com a PAM Flonex 9073 submetida ao processo de irradiação com luz UV (denominado UV\*) e ao processo de foto-peroxidação  $H_2O_2/UV^*$ , cujas reações ocorreram em pH 7,0, mantendo-se os demais parâmetros das reações inalterados.

**Tabela 15.** Processo aplicado e percentual de degradação das diferentes PAMs submetidas à POAs (pH 3,0 e [PAM]<sub>inicial</sub> 100 mg/L)

PAM	Processo	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg/L	[Fe] mg/L	<i>t</i> <sub>reação</sub> (h)	Degradação média (%)
<i>Flonex 9073</i> (aniônico) aPAM (usado no FAD)	UV*	-	-	2	14
	UV	-	-	2	20
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	10	2	4
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	10	2	1
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	20	4	30
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	150	20	4	13
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	200	20	4	11
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	-	2	72
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	-	2	72
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV*	50	-	2	59
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	10	2	57
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	20	2	92
	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	10	2	100
<i>Polyfloc ANP1099</i> (aniônico) aPAM	UV	-	-	2	15
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	20	2	25
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	-	2,5	46
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	-	2,5	61
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	10	2	52
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	20	2	70
<i>Optifloc A1210</i> (aniônico) aPAM	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	20	2	6
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	-	2,5	43
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	-	2,5	63
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	10	2	35
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	20	2	68
<i>Optifloc A1220</i> (aniônico) aPAM	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	20	2	6
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	-	2,5	38
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	-	2,5	74
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	10	2	50
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	20	2	55
<i>Optifloc C1360</i> (catiônico) cPAM	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	20	2	10
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	-	2,5	30
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	-	2,5	62
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	10	2	24
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	20	2	53
<i>Praestol 852BC</i> (catiônico) cPAM	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	20	2	14
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50	-	2,5	13
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	-	2,5	18
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100	20	2	39

\* reações que ocorreram em pH 7,0.

A degradação das diferentes poliacrilamidas foi avaliada em relação aos diferentes processos de oxidação avançada, sob condições similares de tratamento. Os resultados mostram que cada polímero apresentou uma cinética de degradação diferente para cada POA, como mostram as Figuras 19, 20 e 21.

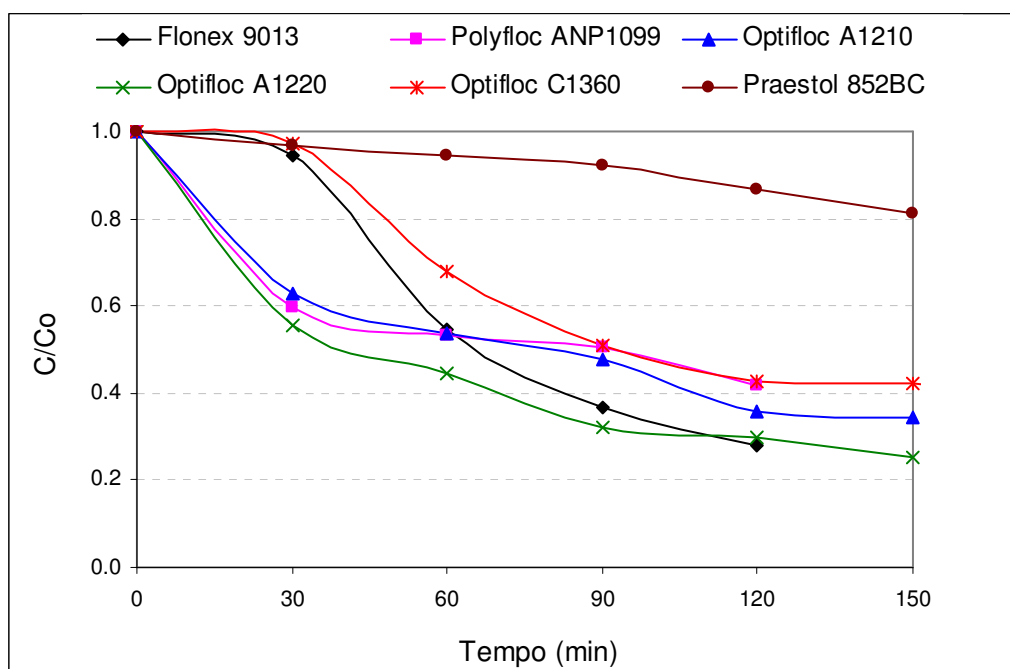


**Figura 19.** Degradação das diferentes PAMs pelo processo Fenton, utilizando 100 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L e 20 mgFe<sup>2+</sup>/L.

Na Figura 19, é possível observar a eficiência de degradação do processo Fenton, para as condições previamente determinadas para os tratamentos. Este processo apresentou baixa eficiência de eliminação para a oxidação de todos os polímeros, alcançando os melhores resultados na oxidação dos polímeros aniônicos (*a*PAM) Flonex e Polyfloc, com 30 e 25% de degradação, respectivamente. Kurenkov et al. (2002) avaliou a degradação da PAM através da variação da viscosidade e da distribuição da massa molar da solução, relatando uma degradação de aproximadamente 80% após 4 horas de reação,

sugerindo reações de rearranjo e combinação entre as unidades que formam a PAM, excluindo sua mineralização.

No entanto, a partir dos dados apresentados neste trabalho, a redução na DQO das soluções de PAM submetidas aos POAs sugere que, além de um possível rearranjo das unidades parcialmente quebradas durante a oxidação, ocorre também a mineralização da PAM. Para este propósito, os processos  $H_2O_2/UV$  e foto-Fenton obtiveram resultados mais eficientes na degradação da PAM, como mostram as Figuras 20 e 21.

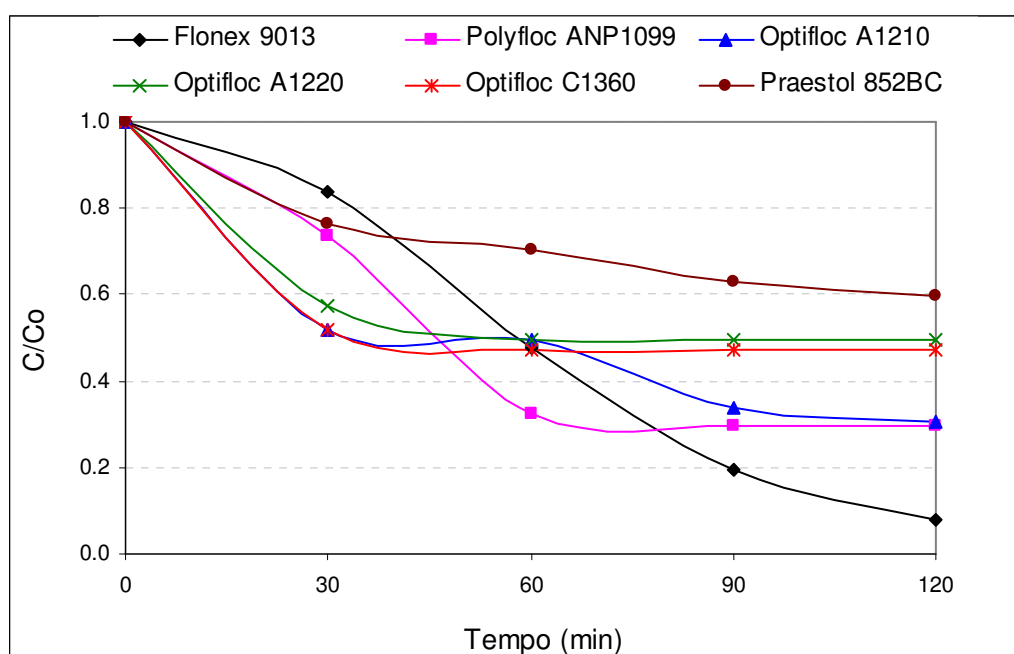


**Figura 20.** Degradação das diferentes PAMs pelo processo  $H_2O_2/UV$ , utilizando  $100 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$  e irradiação UV (150W).

Pela Figura 20 é possível observar que, sob a mesma concentração de peróxido de hidrogênio, adicionado a exposição de irradiação UV, e na ausência de  $Fe^{2+}$ , o processo  $H_2O_2/UV$  obteve um elevado percentual de degradação das PAM, exceto para a poliacrilamida catiônica (cPAM) Praestol 852BC, cuja eliminação foi inferior a 20%. Para as demais PAMs, o processo mostrou-se eficiente, embora que, mesmo após a total decomposição de  $H_2O_2$  em  $\bullet OH$ , não

houve degradação completa para nenhuma PAM analisada. Ainda assim, remoções próximas a 75% foram alcançadas principalmente para as PAMs aniônicas, provavelmente devido a influencia do pH da solução em relação a hidrólise.

Um comportamento similar foi observado para a oxidação das PAMs pelo processo foto-Fenton, como mostra a Figura 21 a seguir.



**Figura 21.** Degradação das diferentes PAMs pelo processo foto-Fenton, utilizando 100 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L, 20 mgFe<sup>2+</sup>/L e irradiação UV (150W).

O processo foto-Fenton é, geralmente, apresentado como um tratamento de eficiência superior ao Fenton e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV por possibilitar a ação conjunta da irradiação UV e dos íons Fe<sup>2+</sup> na geração dos radicais  $\bullet$ OH a partir do peróxido de hidrogênio, pela fotólise e catálise do mesmo, respectivamente (Liu et al., 2009, Shemer et al., 2006, Lee e Yoon, 2004, Goi e Trapido, 2002).

A eficiência da degradação das PAMs por foto-Fenton foi elevada, sendo superior a 90% para a aPAM Flonex 9073, e variando entre 50 a 70% para os

demais polímeros, com exceção a *c*PAM Praestol, que mostrou-se ser de difícil degradação para todos os tratamentos por oxidação aplicados.

De acordo com Bolto e Gregory (2007) as *c*PAMs são estáveis à degradação e hidrólise sob pH inferior a 4,0. As *c*PAMs possuem grupos ésteres ligados aos copolímeros de acrilamida que formam a PAM, responsáveis pela carga catiônica, de forma que, segundo Vinu e Mandras (2008), tendem a atrair radicais com alto poder de oxidação, o que reduz a carga catiônica das *c*PAM, diminuindo conseqüentemente sua eficiência para floculação, mas conservando parte da cadeia linear dos monômeros de acrilamida. No entanto, esse mecanismo ainda não foi completamente elucidado.

De maneira geral, a degradação das PAMs foi eficiente para os processos  $H_2O_2/UV$  e foto-Fenton, o que sugere que as PAM são suscetíveis à fotólise, embora alguns autores sugiram que a degradação destes polímeros apenas pela exposição direta à irradiação UV é bastante limitada para a grande maioria das PAMs (Vinu e Madras, 2008, Guang-meng et al., 2006, Caulfield et al., 2003a,b). Segundo Ishizuka et al. (2008), a exposição de uma solução contendo PAM a irradiação UV na presença de oxidantes,  $H_2O_2$  ou  $O_3$ , é capaz de gerar radicais responsáveis pela degradação da PAM e parcial liberação de acrilamida como resultado da quebra da cadeia. Neste mesmo estudo, a exposição isolada de irradiação UV não detectou a liberação de acrilamida a partir destes polímeros.

O processo Fenton teve menor eficiência na degradação das PAMs quando comparados aos processos fotoinduzidos. Embora não tenha sido constatado um elevado percentual de eliminação e/ou degradação da poliacrilamida pelo processo Fenton, a parcial redução na concentração de PAM ao longo do tratamento pode ser utilizada como um indicador da capacidade deste tratamento de oxidar ou degradar esses polímeros, sob dosagens de oxidante e catalisador bem superiores às utilizadas nestes ensaios. Kurenkov et al. (2002) obteve uma eficiência de degradação de aPAM superior a 80% pelo processo Fenton, utilizando dosagens com uma relação estequiométrica da ordem de 1:3:1 (PAM: $H_2O_2$ : $Fe^{2+}$ ) após 4 horas de oxidação, o que sugere uma

elevada concentração de reagentes para o tratamento, tornando este processo pouco viável em aplicações industriais.

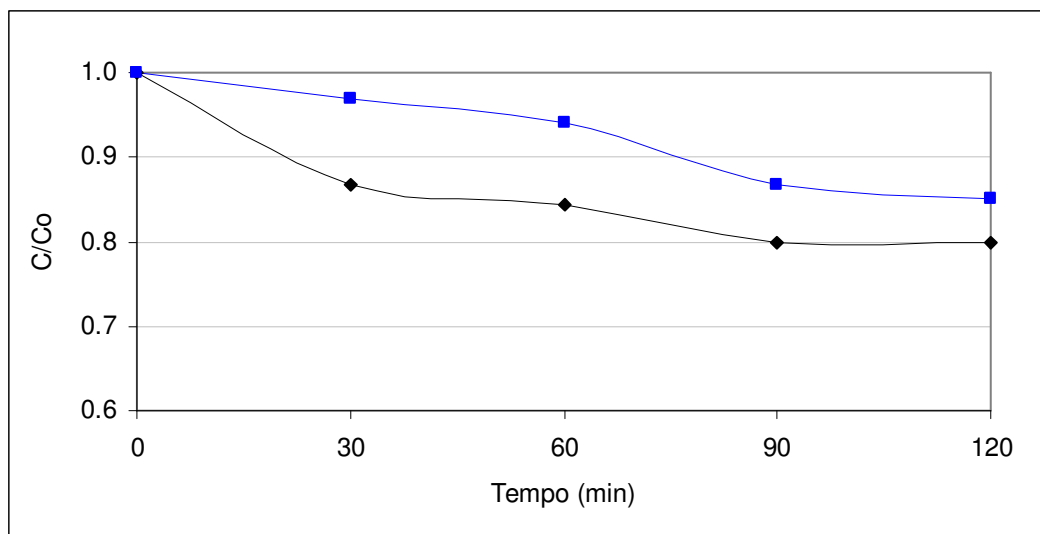
## **5.5 Degradação e mineralização da *a*PAM Flonex 9073 pelos POAs**

Embora o estudo da degradação de diferentes PAMs por determinados processos de oxidação seja relevante para avaliar a capacidade de oxidação desses polímeros e identificar em que condições esses POAs são mais eficientes, o estudo foi focalizado na oxidação da poliacrilamida aniônica (*a*PAM) Flonex 9073, que anteriormente havia sido utilizada nos testes de flotação por FAD e oxidação avançada do efluente da indústria de processamento de carnes, tendo em vista sua elevada eficiência na remoção de sólidos quando utilizada como coadjuvante de coagulação.

As eficiências e as características de tratamento dos diferentes processos de oxidação, para diferentes condições de reagentes, variando-se a concentração de PAM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons ferro, foram descritos anteriormente na Tabela 12.

### **5.5.1 Irradiação UV**

Embora a literatura científica não aborde a degradação de PAM por irradiação UV como um processo de elevada eficiência, a sua aplicação em processos fotoativos é de fundamental importância. No intuito de investigar a influência de fotólise na degradação da poliacrilamida, a Figura 22 mostra os resultados obtidos a partir da aplicação de irradiação UV (150W) na degradação de uma concentração inicial de 100 mg/L de *a*PAM Flonex 9073 sob duas diferentes condições de pH inicial.



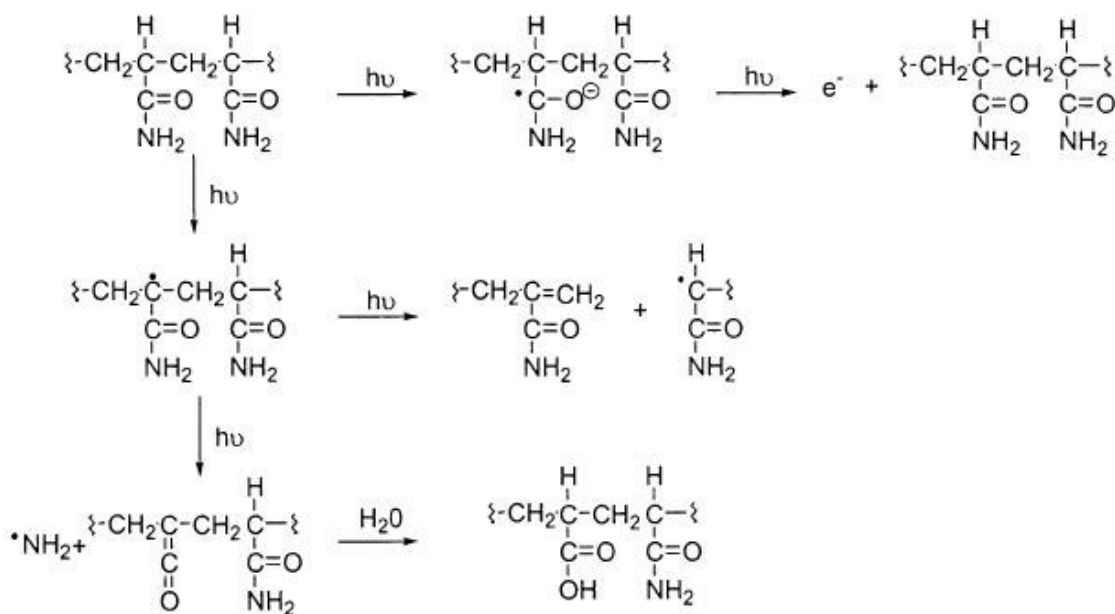
**Figura 22.** Degradação da *a*PAM Flonex 9073 pela irradiação UV (150W) em diferentes condições de pH, (-♦-) pH 3,0 e (-■-) pH 7,0.

Os resultados da exposição da PAM a irradiação UV mostraram que a fotólise exerce uma importante função na degradação desses polímeros, como anteriormente reportado por diversos trabalhos (Caulfield et al., 2002; Ishizuka et al., 2008; Vinu e Madras, 2008). Segundo Guang-Meng et al. (2006), a fotodegradação da PAM aumenta à medida que aumenta o tempo de exposição do polímero à luz UV, como também quando aumenta a intensidade de irradiação UV. No entanto, eles não observaram diferença significativa em relação à degradação da PAM sob diferentes condições de pH.

Caulfield et al. (2002) observou que a fotodegradação da PAM ocorre através da absorção de energia via fótons de luz, que leva à ruptura da cadeia, quebra de ligações, insaturação pela introdução de novos grupos funcionais, e à formação de produtos de baixa massa molar. Neste mesmo estudo, eles propuseram um mecanismo de fotodegradação da PAM envolvendo reações dos radicais gerados pela irradiação UV, até a liberação de acrilamida e amônia, dependendo das rotas das reações de fotodegradação, como mostrado na Figura 23.



O processo de fotodegradação por irradiação UV é bastante lento, e embora haja uma redução na concentração de DQO na fotodegradação da PAM, avaliada como C/Co na Figura 22, não há indícios de mineralização da poliacrilamida a CO<sub>2</sub> e água por este processo.



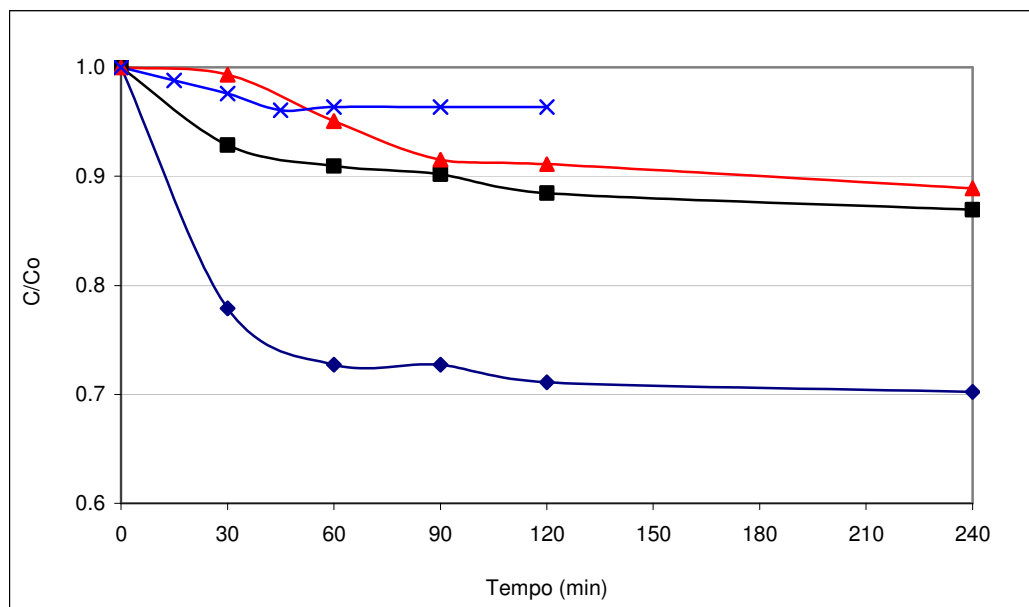
**Figura 23.** Reações de radical propostas para a fotodegradação de PAM (Caulfield et al. (2002), modificado).

### 5.5.2 Processo Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

O processo Fenton foi aplicado sob diferentes concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio na degradação da *a*PAM Flonex 9073. As oxidações ocorreram em condições de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:PAM inferior (0,5:1,0), igual (1,0:1,0) e superiores (1,0:1,5 e 1,0:2,0) à concentração estequiométrica, considerando a concentração inicial de PAM igual a 100 mg/L.

A Figura 24 mostra os resultados obtidos pela avaliação de C/Co ao longo das diferentes condições de reação Fenton. A avaliação dos resultados

mostra que a oxidação Fenton também é lenta, alcançando melhores resultados de eliminação em torno de 30% sob condições estequiométricas.



**Figura 24.** Degradação da  $\alpha$ PAM Flonex 9073 pelo processo Fenton, em pH 3,0 e em diferentes concentrações (em mg/L) de reagentes:

(-x-) 10mgFe<sup>2+</sup>/50mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (-▲-) 20mgFe<sup>2+</sup>/200mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

(-■-) 20mgFe<sup>2+</sup>/150mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (-♦-) 20mgFe<sup>2+</sup>/100mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Schrank (2003) avaliou o processo Fenton sob condições similares, e observou que a concentração de ferro é um fator limitante deste tipo de oxidação, reportando que, em condições de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação à concentração inicial de Fe<sup>2+</sup>, parte do  $\bullet$ OH gerado na reação é sequestrado pelo próprio peróxido. Neste mesmo trabalho, foi verificado que sob condições de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inferior à estequiométrica, a eficiência da degradação é bastante reduzida.

Os resultados obtidos mostraram que a oxidação da PAM pelo processo Fenton é limitada. No entanto, outras concentrações de ferro e peróxido podem

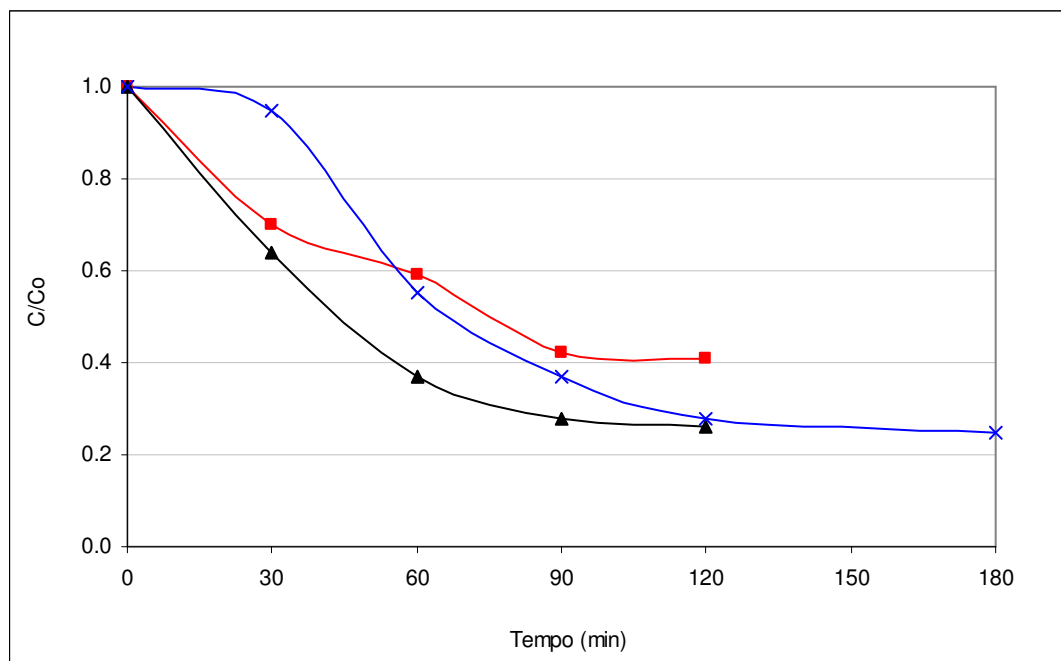
apresentar maior eficiência de degradação, embora o aumento na concentração de ambos os reagentes possa inviabilizar economicamente o tratamento.

De acordo com Kurenkov et al. (2002), a oxidação da PAM pelo processo Fenton ocorre pela geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  que atuam primeiramente na retirada de átomos de hidrogênio da cadeia da PAM, resultando na quebra de ligações C-C da estrutura do polímero, liberando subprodutos da PAM em solução.

### 5.5.3 Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (fotoperoxidação)

O processo de fotoperoxidação envolvendo diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação UV foi utilizado para avaliar a degradação/oxidação da  $\alpha$ PAM Flonex 9073, em diferentes condições de pH. Inicialmente, foi avaliado as razões  $\text{H}_2\text{O}_2$ :PAM de 0,5:1,0 e 1,0:1,0 em pH 3,0, para possibilitar uma melhor comparação do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  com os processos Fenton e foto-Fenton. Em seguida, apenas a reação de maior velocidade de degradação, razão  $\text{H}_2\text{O}_2$ :PAM de 0,5:1,0 foi repetida em pH 7,0, a fim de avaliar o efeito do pH na degradação, conforme anteriormente efetuado com o processo de fotodegradação com irradiação UV.

A Figura 25 mostra os resultados obtidos pela avaliação de  $C/\text{Co}$  ao longo das diferentes condições do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . A avaliação dos resultados mostra que a oxidação foi inicialmente mais lenta para a razão de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :PAM igual a 1,0:1,0, o que sugere o sequestro de parte dos radicais hidroxil pelo excesso de peróxido residente no meio.



**Figura 25.** Degradação da aPAM Flonex 9073 pelo processo  $H_2O_2/UV$ , em diferentes condições de pH e concentrações (em mg/L) de reagentes: (-x-) pH 3,0 e 100mg $H_2O_2$  ; (-▲-) pH 3,0 e 50mg $H_2O_2$ ; (-■-) pH 7,0 e 50mg $H_2O_2$ .

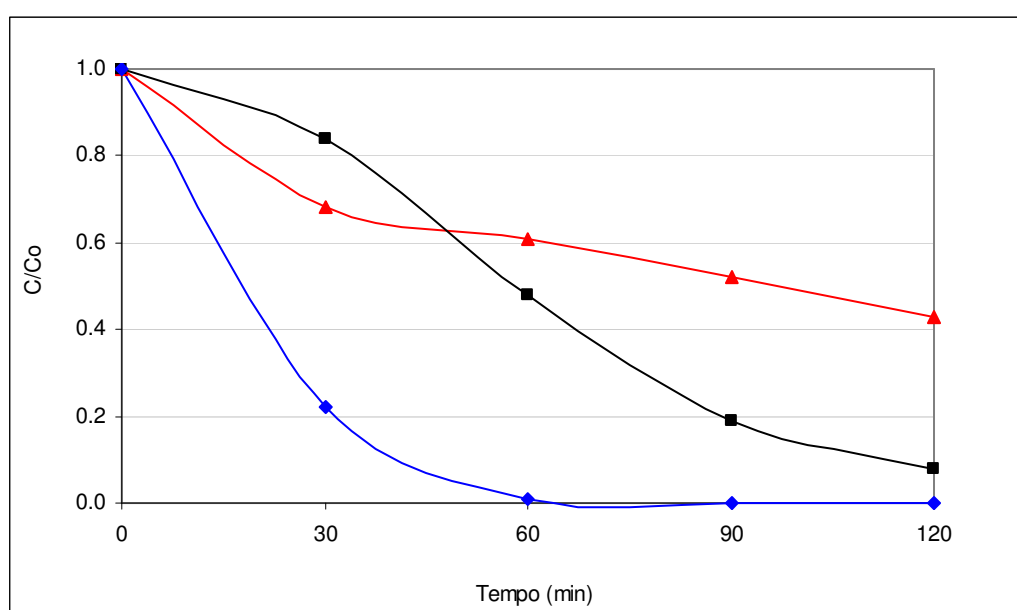
Embora as diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio sob mesmas condições de pH tenha dado origem a reações com velocidades iniciais de oxidação diferentes, a eficiência de degradação da PAM foi similar para ambas as condições de processo, aproximadamente 75%. Todos os processos só foram interrompidos após a confirmação de que não havia  $H_2O_2$  residual no meio. Assim, supondo-se que todo o  $H_2O_2$  presente no meio já teria reagido, é possível observar que condições de concentração de  $H_2O_2$  abaixo da dosagem estequiométrica podem ser de elevada eficiência, reduzindo o gasto com insumos da reação.

Quanto à degradação da PAM sob diferentes condições de pH, os resultados mostraram que há um maior percentual de degradação sob baixos valores de pH, assim como mostrado pelos resultados da fotodegradação da PAM com irradiação UV, o que sugere que, além da fotodegradação e da

oxidação por radicais hidroxil, ocorre também a hidrólise da PAM em pH ácido, que de acordo com Biggs et al. (2000), acentua-se a medida que o pH é reduzido. Conseqüentemente, o processo de hidrólise provavelmente facilita o ataque dos radicais  $\bullet\text{OH}$  às ligações C-C e C-N presentes na cadeia da PAM, aumentando a degradação.

#### 5.5.4 Processo foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

O processo foto-Fenton, oxidação pela reação Fenton e irradiação UV, foi aplicado sob diferentes concentrações de íons ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação da *a*PAM Flonex 9073, como mostra a Figura 26.



**Figura 26.** Degradação da *a*PAM Flonex 9073 pelo processo foto-Fenton, em diferentes concentrações (em mg/L) de reagentes;

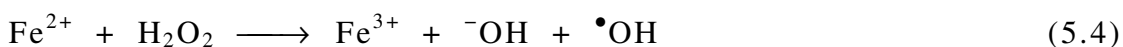
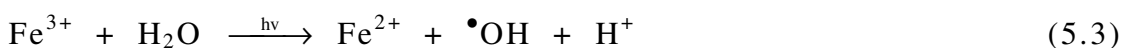
(-▲-)  $10\text{mgFe}^{2+}/50\text{mgH}_2\text{O}_2$ ; (-■-)  $20\text{mgFe}^{2+}/100\text{mgH}_2\text{O}_2$  ;

(-◆-)  $10\text{mgFe}^{3+}/50\text{mgH}_2\text{O}_2$ .

A razão de íons ferro:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,2:1,0 foi mantida constante em todas as reações. Além das reações foto-Fenton utilizando íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>), uma reação utilizando íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) também foi realizada. O pH inicial das reações foi ajustado para 3,0.

A Figura 26 mostra que o percentual de degradação da PAM pelo processo foto-Fenton utilizando íons Fe<sup>3+</sup> foi superior ao demais tratamentos utilizando Fe<sup>2+</sup>.

De acordo com Liu et al. (2009), a elevada eficiência deste processo na degradação da PAM pode ser explicada pelo elevado poder de geração de radicais hidroxil destas reações, através da fotólise do peróxido de hidrogênio, redução do Fe<sup>3+</sup>, e fotocatalise envolvendo Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como mostrado nas reações a seguir:



As reações descrevem o suposto mecanismo de reação de oxidação da PAM pelo processo foto-Fenton, onde assume-se inicialmente a suposta fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a geração de 2 radicais hidroxil, como também a geração de radicais hidroxil pela oxidação ou redução dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, respectivamente. Por fim, ocorre a oxidação da PAM pelos radicais  $\cdot\text{OH}$ , gerando inicialmente intermediários ou produtos de degradação (provavelmente, monômeros de acrilamida na forma ligada ou isolada), e conseqüentemente, oxidação dos intermediários até a completa mineralização.

De maneira geral, o processo foto-Fenton apresentou a maior eficiência na degradação/eliminação das PAMs, principalmente o processo utilizando os íons Fe<sup>3+</sup> (mesmo em condições inferiores às

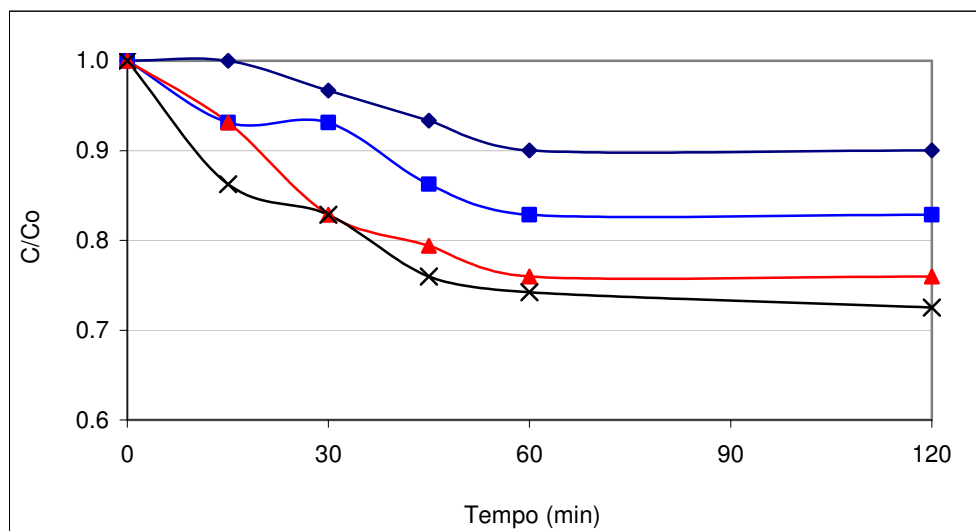
concentrações estequiométricas recomendadas). Também, comparado aos processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e Fenton sob condições estequiométricas, o processo foto-Fenton com íons  $\text{Fe}^{2+}$  também apresentou elevada eficiência de eliminação, superior a 90%.

#### 5.5.5 Degradação da PAM por Ferrato de Potássio ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ )

Processos de oxidação envolvendo o reagente ferrato de potássio vêm sendo reportados na literatura como um eficiente meio de oxidação de diversos contaminantes em águas e efluentes. Neste tipo de tratamento, a instabilidade do íon ferrato ( $\text{FeO}_4$ ) em solução é um dos principais fatores que podem prejudicar a eficiência do processo.

Sharma (2002a) observou diferentes eficiências de degradação na utilização de  $\text{Fe(VI)}$ , onde sob baixos valores de pH, as eficiências de oxidação foram maiores devido ao elevado potencial de oxidação do íon  $\text{FeO}_4$  em pH ácido. No entanto, Jiang et al. (2006) observaram elevadas taxas de eficiência na desinfecção/oxidação de águas para consumo humano em pH variando entre 6,0 e 9,0.

Para melhor analisar a eficiência de degradação da PAM utilizando ferrato de potássio, diferentes valores de pH foram avaliados utilizando concentrações estequiométricas de íon ferrato e PAM (1:1), como utilizado anteriormente para os demais processos de oxidação (considerando o íon  $\text{FeO}_4$  como oxidante, e não como catalizador), bem como recomendado por trabalhos anteriores (Sharma, 2002a; Jiang e Lloyd, 2002; Jiang et al., 2006). A Figura 27 mostra os resultados obtidos pela avaliação de  $\text{C/Co}$  ao longo das diferentes condições de oxidação com o reagente ferrato de potássio.



**Figura 27.** Degradação da aPAM Flonex 9073 pela oxidação com diferentes concentrações de Ferrato de Potássio ( $K_2FeO_4$ ) e diferentes condições de pH; (-♦-) pH 6,0 e 50mgFeO<sub>4</sub>/L ; (-■-) pH 9,0 e 100mgFeO<sub>4</sub> (-▲-) pH 3,0 e 100mgFeO<sub>4</sub> ; (-x-) pH 6,0 e 100mgFeO<sub>4</sub>.

Os resultados mostraram que a eficiência de oxidação por ferrato é favorecida por valores de pH ácidos, onde o melhor resultado foi obtido em pH 6,0, e sob condições estequiométricas de concentração do íon ferrato e PAM. No entanto, quando a oxidação ocorreu também em pH 6,0, mas em concentração do íon FeO<sub>4</sub> inferior à estequiométrica, a eficiência da oxidação foi intensamente reduzida.

Em condições alcalinas de reação (pH 9,0), a eficiência da oxidação também se apresentou bastante limitada, o que demonstra que parte dos íons são decompostos a óxido férrico sem oxidar a PAM. Em condições ácidas, a oxidação em pH 3,0 apresentou menor eficiência quando comparado à oxidação em pH 6,0, o que segundo Sharma (2002b), é justificado pela redução do Fe(VI) a Fe(V) em valores de pH extremamente baixos, levando à diminuição da eficiência de degradação devido ao menor potencial de oxidação do Fe(V) em relação ao Fe(VI).

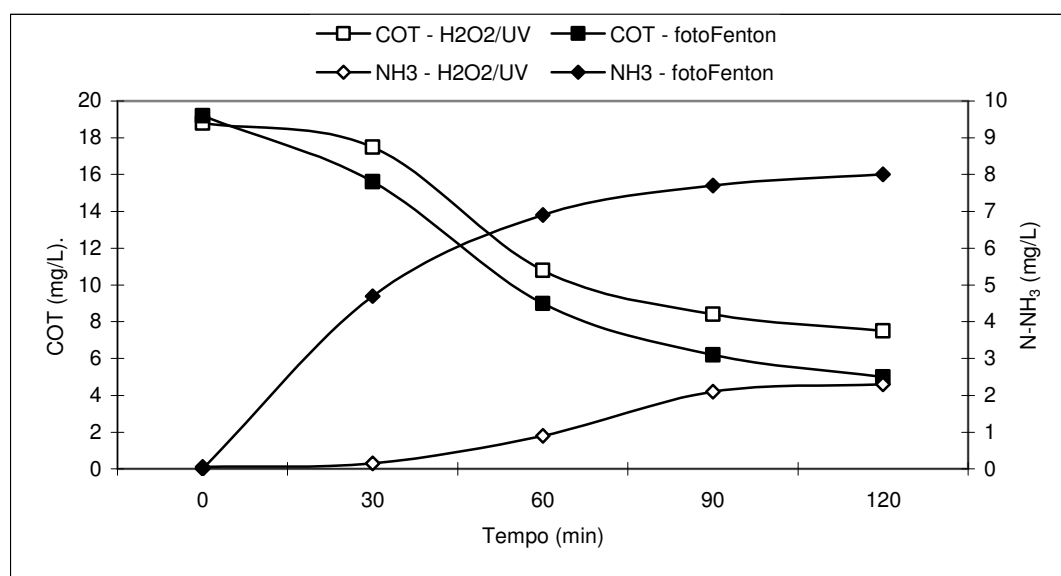
De maneira geral, foi observado que a oxidação por ferrato não apresentou elevada eficiência na degradação da PAM, quando comparado aos



POAs clássicos como foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . A oxidação utilizando  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  apresentou eficiência de degradação para a PAM similar ao processo Fenton sob condições estequiométricas PAM: $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:1. No entanto, considerando o alto custo para aquisição deste oxidante, bem como a complexa produção *in loco*, os POAs clássicos são mais recomendados a fim de se atingir eficiências de oxidação similares, sob custos reduzidos e menor complexidade de manuseio.

#### 5.5.6 Avaliação da oxidação da PAM pela análise de COT, $\text{N-NH}_3$ e $\text{N-NO}_x$

A Figura 28 a seguir mostra o decaimento da concentração de COT e consequente aumento de nitrogênio amoniacal pelos POAs sob condições estequiométricas de reação, com concentração inicial de PAM igual a 100 mg/L:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (100 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ ) e foto-Fenton  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (100 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$  e 20mg  $\text{Fe}^{2+}/\text{L}$ ).



**Figura 28.** Degradação da  $\alpha$ PAM Flonex 9073 pelos processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto-Fenton pela eliminação de COT e geração de  $\text{N-NH}_3$ .

Embora os distintos POAs avaliados neste estudo tenham alcançado diferentes resultados para a oxidação da PAM em solução, os ensaios mostraram que os processos foto-Fenton e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  apresentaram as maiores eficiência de mineralização deste contaminante. A fim de se avaliar as condições de oxidação (visando a mineralização) da *a*PAM Flonex 9073, foram realizadas análises de COT,  $\text{N-NH}_3$ ,  $\text{N-NO}_3$  e  $\text{N-NO}_2$ , com o intuito de se analisar as condições e produtos das reações de oxidação pelos POAs sobre a cadeia da PAM.

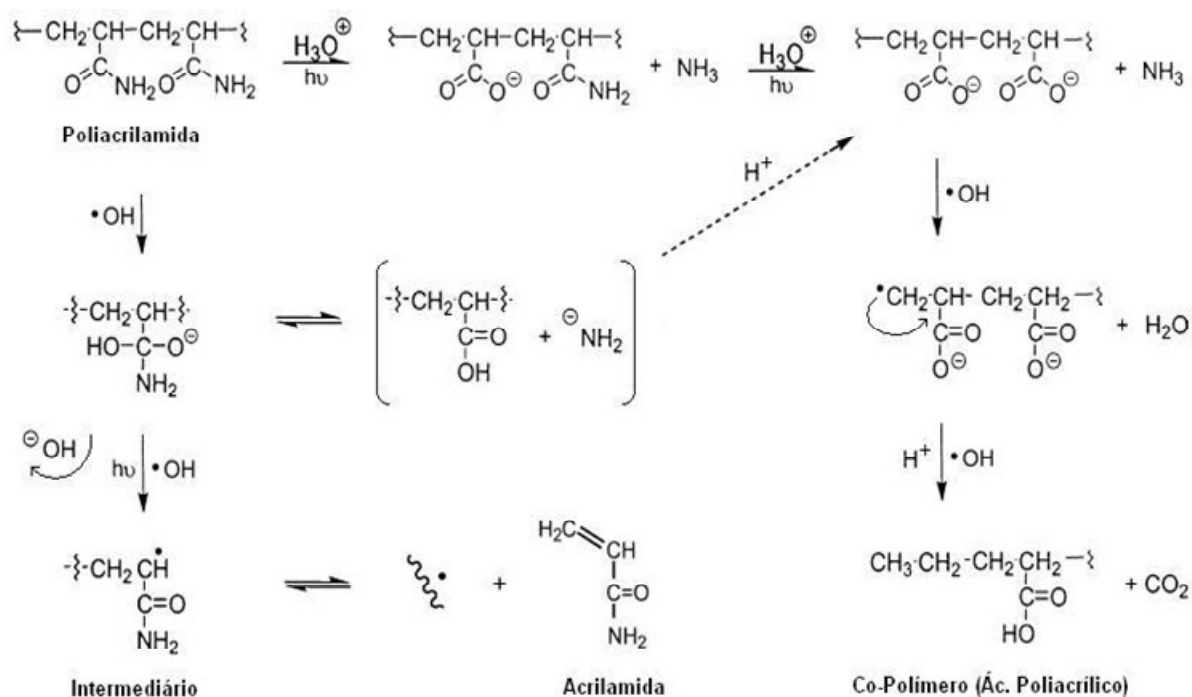
Os resultados da Figura 28 mostram que a degradação da PAM ocorre inicialmente pela quebra da fração nitrogenada dos monômeros de acrilamida, mais precisamente no grupo amida ( $-\text{CONH}_2$ ), levando à formação de  $\text{NH}_3$  como produto da quebra da ligação C-N que possui maior eletroafinidade. Como proposto por Caulfield et al. (2002) e Ishizuka et al. (2008), além da geração de  $\text{NH}_3$  como produto da oxidação da PAM, a acrilamida e outros possíveis intermediários são liberados no meio.

A amônia foi detectada em altas concentrações, e o aumento na concentração de  $\text{NH}_3$  ao longo das reações coincide com a diminuição da concentração de COT. Devido às elevadas condições de oxidação pelos radicais  $\bullet\text{OH}$ , o conteúdo de nitrogênio presente no meio deveria ser liberado como  $\text{NO}_3$ , no entanto, as condições ácidas da reação são uma explicação para a elevada concentração de  $\text{NH}_3$ .

Enquanto uma molécula de  $\text{NH}_3$  é liberada pela quebra da cadeia da PAM no grupo amida, presente em cada monômero de acrilamida, ocorre um rearranjo intramolecular que causa a ruptura dos monômeros entre si. A quebra da cadeia pode ser interpretada pela redução de COT ao longo da reação, o que induz à mineralização parcial da PAM, enquanto que a liberação de  $\text{NH}_3$  no meio seja o resultado em conjunto da ação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  e da luz UV (inicialmente sobre o grupo amida) levando à desestabilização da cadeia, e conseqüente quebra e mineralização da PAM pela ação não seletiva dos radicais  $\bullet\text{OH}$  (em excesso no meio) nas demais ligações C-H, C-O e C-C da cadeia.

Até o presente, nenhum mecanismo foi proposto para este tipo de foto-oxidação, já que estudos anteriores foram concentrados na detecção da acrilamida como intermediário da degradação da PAM, química ou biologicamente. A fim de melhor avaliar e compreender as reações (e semireações) que ocorrem durante a oxidação e fotólise da molécula da PAM, um novo mecanismo visando à interpretação deste complexo tipo de degradação é proposto, como mostra a Figura 29.

Esse mecanismo foi proposto para a fotodegradação e foto-oxidação da PAM em meio ácido (pH 3,0) sob ação da irradiação UV e dos radicais  $\bullet\text{OH}$ . Esse conjunto de reações foi baseado nas reações primárias de hidrólise e oxidação química inicialmente propostas por Caulfield et al. (2002), e pelos mecanismo de degradação proposto por Ishizuka et al. (2008).



**Figura 29.** Mecanismo proposto para fotodegradação e oxidação em meio ácido da PAM (mineralização parcial e liberação da acrilamida).

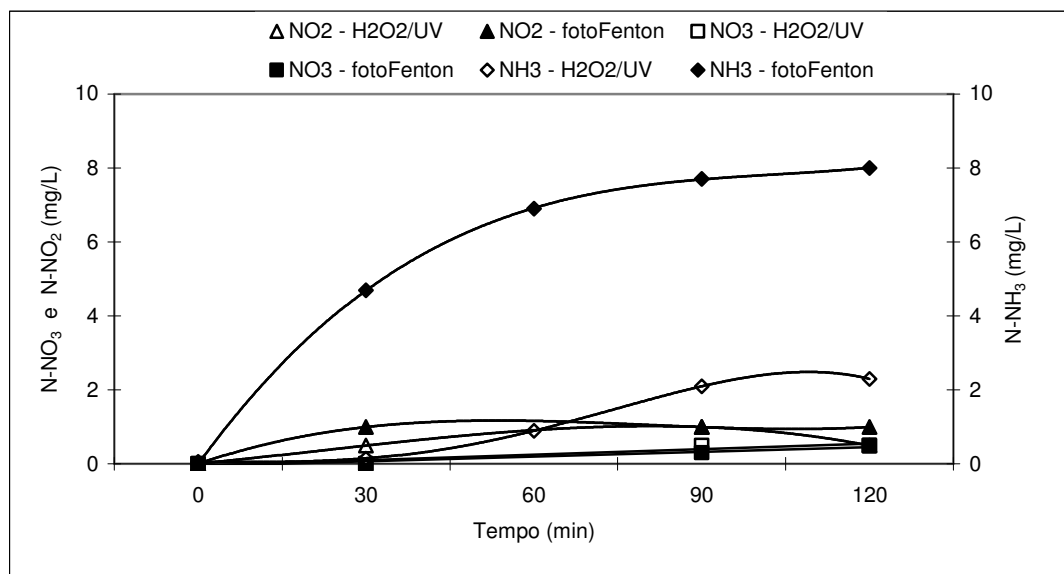
A liberação de  $\text{NH}_3$  ocorre pela fotólise da PAM, onde o intermediário ionizado submetido à ação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  sofre uma

cisão na ligação C-C que liga os monômeros de acrilamida, liberando água e CO<sub>2</sub> como produtos da mineralização parcial, além do co-polímero a base de ácido acrílico ligado aos monômeros de acrilamida (responsável pela diminuição da viscosidade da solução). Esse co-polímero, Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) [P(AM-co-AA)] foi observado como produto final da fotodegradação catalítica da PAM por Vinu e Madras (2008), embora este estudo não tenha abordado a liberação de amônia na reação.

Paralelamente às reações de hidrólise e fotólise, as reações de oxidação também poderiam liberar moléculas de NH<sub>3</sub> a partir da ação do radical  $\bullet\text{OH}$  sobre o grupo amida. A continuidade da reação leva à formação de um intermediário da oxidação pela ruptura da ligação C-C entre os monômeros, levando à liberação da acrilamida da fração linear da cadeia da PAM. De acordo com Ishizuka et al. (2008), essa reação é reversível pela modificação do pH da solução, tal como reportado por Caulfield et al. (2002).

Embora a amônia tenha sido quantificada ao final dos POAs, os demais produtos e intermediários dessas reações não foram quantificados, sendo assim, a concentração desses compostos não foi determinada experimentalmente. No entanto, considerando o acentuado decaimento na concentração de COT ao final das reações (como mostrado na Figura 28), os radicais  $\bullet\text{OH}$  possivelmente atacam tanto a acrilamida quanto o co-polímero formados na reação, e possivelmente, essa nova rota de reações de oxidação também resulte na mineralização destes compostos.

Nos processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e foto-Fenton foram detectados, além de amônia, nitrito e nitrato (N-NO<sub>x</sub>) ao longo das reações de oxidação. Esses N-NO<sub>x</sub> aparecem como produtos da oxidação da amônia, e nos POAs, ambos foram detectados em baixas concentrações (Figura 30).



**Figura 30.** Avaliação da degradação da *aPAM Flonex 9073* pelos processos  $H_2O_2/UV$  e foto-Fenton pela geração de  $N-NO_x$  e  $N-NH_3$ .

Como anteriormente mencionado, amônia foi detectada em altas concentrações. A amônia liberada também pode ser oxidada a nitrito, mas apenas em condições específicas de reação e em pequenas concentrações. De acordo com Maletzky e Bauer (1998), uma possível explicação para a baixa concentração de  $N-NO_x$  neste tipo de oxidação é o fato de que esses ânions podem servir de fonte para a geração de radicais hidroxil. Segundo Dwyer e Lant (2008), outra provável razão para a baixa concentração de nitrito e nitrato seria a provável formação destes compostos apenas pela reação dos radicais hidroxil com compostos intermediários presentes em pequenas concentrações ao final da reação.

## 6 Conclusões

Neste trabalho foram aplicados diferentes processos de tratamento ao efluente da indústria de processamento de carnes, visando tanto o aumento da biodegradabilidade quanto a diminuição da carga orgânica, através da utilização conjunta da flotação por ar dissolvido e de processos de oxidação avançada. A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que:

- O sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) utilizado para aumentar a remoção de matéria orgânica do efluente apresentou elevada eficiência de separação de sólidos, turbidez, COT, DQO e DBO<sub>5</sub>, além de aumentar a biodegradabilidade do efluente, expressa pela razão DBO<sub>5</sub>/DQO. Diferentes percentuais de reciclo não apresentaram diferença significativa na eficiência de separação, porém, diferentes pressões de saturação exercem uma importante influência na eficiência do sistema devido a geração de diferentes tamanho de microbolhas, que em nosso estudo, apresentou os melhores resultados para a pressão de saturação de 5 bar.
- No sistema de flotação por ar dissolvido, os diferentes ensaios de flotação utilizando coagulação (apenas sulfato férrico) e coagulação-floculação (sulfato férrico e poliacrilamida) mostraram que não houve diferença significativa na eficiência de separação, embora o tratamento por coagulação-floculação tenha apresentado eficiências ligeiramente superiores sob todos os parâmetros. Uma exceção foi quanto à remoção de coliformes, onde a utilização de polímero como coadjuvante de coagulação elevou em até 10% a eficiência de separação, provavelmente pela maior aderência desses microrganismos às moléculas do polímero.
- A análise por GC-MS detectou a presença de ftalatos e compostos fenólicos no efluente, enquanto a análise por LC-MS detectou a presença de antibióticos (quantitativamente) e nitrosamina (qualitativamente). Essas técnicas também auxiliaram na análise da eficiência de oxidação dos POAs, através da redução da concentração destes compostos nos cromatogramas.

- A análise por GC-MS, GC-ECD e HPLC-Fluorescência para investigar a presença de compostos persistentes no lodo frigorífico revelou a ausência de PCBs, e a presença de HPAs e PCDD/Fs em baixas concentrações, dentro dos limites recomendados pela legislação de referência. Metais pesados também foram detectados em concentrações abaixo dos limites recomendados, de modo que a disposição destes sólidos na agricultura não acarreta danos significativos ao meio ambiente.
- Os processos de oxidação avançada aplicados ao efluente apresentaram elevados percentuais de eliminação de matéria orgânica presentes no efluente, principalmente para a redução de coliformes e toxicidade. Entre os POAs estudados, o processo foto-Fenton apresentou os melhores resultados. Embora a presença de PAM residual em alguns tratamentos apresentasse uma diminuição da biodegradabilidade em termos de DBO<sub>5</sub>/DQO e aumento da concentração de amônia, provavelmente pela liberação de substâncias tóxicas da degradação da PAM, a análise de toxicidade por *Daphnia magna* não foi suficiente para confirmar esta hipótese.
- Os POAs utilizados para a degradação das PAMs mostraram que as PAMs aniônicas são de mais fácil degradação do que as PAMs catiônicas nas condições de pH estudadas. Em geral, o processo foto-Fenton apresentou maior eficiência de eliminação entre os tratamentos, enquanto o processo Fenton apresentou baixa eficiência. Embora a fotólise participe na degradação das PAMs, o radical  $\bullet\text{OH}$ , gerado a partir de processos fotoativos é o principal responsável pela oxidação das PAMs.
- A utilização do reagente ferrato de potássio (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) como oxidante para a degradação da PAM não apresentou elevada eficiência, mesmo em condições estequiométricas equivalentes às usadas nos POAs clássicos. Este processo obteve resultados de eliminação comparáveis ao processo Fenton clássico, entretanto, o seu elevado custo, e complexidade de produção e manuseio tornam-o pouco atrativo para este tipo de aplicação.
- A análise dos POAs através da redução da concentração de COT e da geração de NH<sub>3</sub> sugere que a degradação da PAM se inicia pelo ataque dos

radicais  $\bullet\text{OH}$  ao grupo amida ( $-\text{CONH}_2$ ), levando à formação de  $\text{NH}_3$  como produto da quebra da ligação C-N do grupo. A partir dos resultados e das condições de oxidação apresentadas neste estudo, um novo mecanismo de degradação da PAM foi proposto, levando em consideração a ação conjunta das diferentes reações que atuam na degradação da molécula, como a fotólise, a hidrólise e a oxidação química pelos radicais  $\bullet\text{OH}$ .



## Referências

- Aguilar, M.I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F. (2003). Microscope observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulfate as coagulant and different coagulant aids. *Water Research*, 37, 2233-2241.
- Aguilar, M.I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F., Mesenguer, V., Fuentes, A. (2005). Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere*, 58, 47-56.
- Ahn, K.H.; Park, K.Y.; Maeng, S.K., Song, K.G.; Kim, K.P.; Lee S.H.; Kweon, J.H., (2005). Color removal and disinfection with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system for wastewater reclamation and reuse. *Water Science and Technol.: Water Supply*, v. 5, 51–57.
- Alaton, I.A.; Balcioglu, I.A.; Bahnemann, D.W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparacion of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Wat. Res.*, v. 36, 1143-1154.
- Al-Mutairi, N.Z.; Hamoda, M.F.; Al-Ghusain, I. (2004). Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Advances in Environmental Research* 9, 389-403.
- Apha (1995). Standard methods for examination of water and wastewater. Washington DC, USA: American Public Health Association.
- Bernhard, M., Müller, J., Knepper, T. P. (2006). Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: comparison of an optimized lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research*, 40, 3419-3428.
- Biggs, S., Habgood, M., Jameson, G.J., Yan, Y. (2000). Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. *Chemical Engineering Journal* 80, 13-22.
- Bohdziewicz, J., Sroka, E., Lobos, E. (2002). Application of the system which combines coagulation, activated sludge and reverse osmosis to the treatment of the wastewater produced by the meat industry. *Desalination*, 144, 393-398.
- Bolto, B., Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, 41, 2301-2324.
- Casani, S., Knochel, S. (2002). Application of HACCP to water reuse in the food industry. *Food control*, 13, 315-327.

- Casani, S., Rouhany, M., Knochel, S. (2005). A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry. *Water research*, 39, 1134-1146.
- Caulfield, M.J., Qiao, G.G., Solomon, D.H. (2002). Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. *Chem. Rev.*, 102(9), 3067-3084.
- Caulfield, M.J., Hao, X., Qiao, G.G., Solomon, D.H. (2003a). Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. *Polymer*, 44, 1331-1337.
- Caulfield, M.J., Hao, X., Qiao, G.G., Solomon, D.H. (2003b). Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gels. *Polymer*, 44, 3817-3826.
- Centurione Filho, P.L., Di Bernardi, L. (2004). Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 8(1), 39-44.
- Chagger, H.K.; Kendall, A.; McDonald, A.; Pourkashanian, M.; Williams, A. (1998). Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Applied Energy* 60, 101-114.
- Codex Alimentarius Commission (2000). Proposed draft guidelines for the hygienic reuse of processing water in food plants. 4-7 July, Washington, DC.
- CONAMA (2005). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, publicada no D.O.U. em 18/03/2005, Seção 1, pags. 58-63.
- Costabeber, I., dos Santos, J.S., Xavier, A.A.O., Weber, J., Leaes, F.L., Bogusz Jr., S., Emanuelli, T. (2006). Levels of PCBs in meat and meat products from the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Food and Chemical Toxicology*, 44, 1-7.
- Couto, H.J.B., Melo, M.V., Massarani, G. (2004). Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 83-91.
- de Sena R.F., Claudino, A., Moretti, K., Bonfanti, I.C.P., Moreira, R.F.P.M., José, H.J. (2008a). Biofuel application of biomass obtained from a meat industry wastewater plant through the flotation process - A case study. *Resources Conserv. Recycl.*, 52, 557-569.
- de Sena R.F., Moreira, R.F.P.M., José, H.J. (2008b). Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. *Bioresource Technology*, 99, 8221-8225.
- de Sena, R.F. (2005). Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

- de Nardi, I.R., Fuzi, T.P., del Nery, V. (2008). Performance evaluation and operating strategies of dissolved air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater. *Resources Conserv. Recycl.*, 52, 533-544.
- Decreto nº 14.250/1981. Governo do Estado de Santa Catarina. Publicado no D.O.E. de 09 de junho de 1981. Florianópolis, SC.
- Doménech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I., (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Rede Cyted*, 3-26.
- Dwyer, J., Kavanagh, L., Lant, P. (2008). The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AOP. *Chemosphere*, 71, 1745-1753.
- Dwyer, J., Lant, P. (2008). Biodegradability of DOC and DON for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pre-treated melanoidin based wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 47-54.
- Edzwald, J.K. (1995). Principles and application of dissolved air flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), 1-23.
- Entry, J.A.; Sojka, R.E.; Watwood, M.; Ross, C. (2002). Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. *Environment Pollution* 120, 191-200.
- Entry, J.A.; Phillips, I., Stratton, H., Sojka, R.E. (2003). Polyacrylamide + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and polyacrylamide + CaO remove coliform bacteria and nutrients from swine wastewater. *Environment Pollution* 121, 453-462.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Wat. Res.* 36, 1034-1042.
- EU Commission (2000). Working document on sludge, 3<sup>rd</sup> Draft. ENV.E.3/LM. Brussels, Belgium.
- EU Directive (2001). Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. European Commission Joint Research Centre/Institute for Environment and Sustainability/Soil and Waste Unit. Brussels, Belgium.
- FATMA (2002). Fundação do Meio Ambiente. Portaria nº 017/02, de 18 de abril de 2002. Florianópolis, SC.
- Figueira, S.L.; Gomes, J.P.L. (2003). Estudo sobre a emissão de Dioxinas, Dibenzofuranos, PAH e PCBs no fabrico de aço em forno de arco elétrico. 1º Encontro Nacional de Dioxinas e compostos similares. *RFML* 2003; Série III; 8 (4), 237-244.

- Friedman, M. (2003). Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 4504-4526
- Fytianos K., Schröder, H.Fr. (1997). Determination of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in fly ash. *Chromatographia*, 46 (5/6), 280-284.
- Gantzer, C., Gaspard, P., Galvez, L., Huyard, A., Dumounthier, N., Schwartzbrod, J. (2001). Monitoring of bacterial and parasitological contamination during various treatment of sludge. *Water Res.*, 35(16), 3763-3770.
- García, A.J., Esteban, M.B., Márquez, M.C., Ramos, P. (2005). Biodegradable municipal solid waste: characterization and potential use as animal feedstuffs. *Waste Management*, 25, 780-787.
- Gebhardt, W.; Schröder, H.Fr. (2007). Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography A*, 1160, 34-43.
- Gogate, P. R.; Pandit, A. B., (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, v. 8, 553–597.
- Goi, A., Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46, 913-922.
- Guang-meng, R., De-zhi, S., Shik, C.J. (2006). Kinetics study on photochemical oxidation of polyacrylamide by ozone combined with hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Journal of Environmental Sciences*, 18(4), 660-664.
- HCWH (2002). Aggregate exposures to phthalates in humans. Health Care Without Harm. Washington, DC, USA.
- Ikehata, K., Naghashkar, N. J., El-Din, M. G. (2007). Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Technology*, 28, 353-414.
- Ishizuka, M., Fujioka, K., Shibamoto, T. (2008). Analysis of acrylamide in a complex matrix of polyacrylamide solutions treated by heat and ultraviolet light. *J. Agric. Food. Chem.*, 56 (15), 6093-6096.
- Jiang, J.-Q., Lloyd, B. (2002). Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, 36, 1397-1408.

- Jiang, J.-Q., Wang, S., Panagouloupoulos, A. (2006). The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere*, 63, 212-219.
- Johnson, M.D. (1998). Method for synthesizing ferrate and ferrate produced thereby. U.S. Patent, No. 694948, Class 423/594.2.
- Jonhs, M.R. (1995). Developments in wastewater treatment in the meat processing industry: a review. *Bioresource Technology*, 54, 203-216.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., Lester, J. N. (2007). The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment. *Environmental Pollution*, 145, 738-744.
- Kang, Y.W.; Hwang, K.Y. (2000) Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34, 2786-2790.
- Kirby, R.M., Bartram, J., Carr, R. (2003). Water in food production and processing: quantity and quality concerns. *Food control*, 14, 283-299.
- Kolthoff, I. M. (1920). *Chem. Weekblad*, 17:197.
- Kurenkov, V.F., Hartan, H.G., Lobanov, F.I. (2002). Degradation of PAM and its derivatives in aqueous solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75(7), 1039-1050.
- Laitano, K.S.; Matias, W.G. (2006). Testes de toxicidade com *Daphnia magna*: uma ferramenta para a avaliação de um reator experimental UASB. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, 1(1), 43-47.
- Lee, C., Yoon, J. (2004). Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the  $h\nu/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  systems. *Chemosphere*, 56, 923-934.
- Li, H.-Q., Jiku, F. e Schröder, H.Fr. (2000) Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography/mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and –tandem mass spectrometry: Comparison of conventional and membrane-assisted biological wastewater treatment processes. *Journal of Chromatography A*, 889, 155-176.
- Liu, T., You, H., Chen, Q. (2009). Heterogeneous photo-Fenton degradation of PAM in aqueous solution over Fe(III)-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 860-865.
- Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L., Wenzel, A. (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 75 (5), 631-681.
- Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Raccanelli, S., Ahmed, M.T. (2007). Monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like PCBs and polycyclic

aromatic hydrocarbons in food and feed samples from Ismailia city, Egypt. *Chemosphere*, 66, 1972-1970.

Lovett, D.A., Travers, S.M. (1986). Dissolved air flotation for abattoir wastewater. *Water Research*, 20(4), 421-426.

Machairas, A., (2004). The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process in UV disinfection units: removal of selected phosphate esters by hydroxyl radical. Dissertação de Mestrado. Massachusetts Institute of Technology.

Maletzky, P., Bauer, R. (1998). The photo-Fenton Method – degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.

Mancuso, P.C.S., Santos, H.F. (2003). Reúso de Água. Editora Manole, São Paulo. 314-316 p.

MAPA (2006). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 50, de 20/02/2006, publicada no D.O.U. em 03/03/2006, Seção 1, Pagina 15.

Mittal, G.S. (2006). Treatment of wastewater from abattoirs before land application – a review. *Bioresource Technology*, 97, 1119-1135.

Neyens, E., Baeyens, J. (2003). Review – a review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33-50.

Nogueira, R. F. P.; Silva, M. R. A.; Trovó, A. G., (2005). Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, v. 79, 384–392.

Nunez, L.A.; Fuente, E.; Martinez, B.; Garcia, P.A. (1999). Slaughterhouse wastewater treatment using ferric and aluminum salts and organic polyelectrolites. *J. Environ. Sci. Health, A* 34 (3), 721-736.

Obernberger, I., Thek, G. (2004). Physical characterization and chemical composition of densified fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 653-669.

Pavanelli, G. (2001). Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, Brasil.

Pérez, M.; Torradez, F.; Doménech, X.; Peral, J. (2002). Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Wat. Res.*, v. 36, p. 2703-2710.

Petrovic, M., Gonzalez, S., Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 685-696.

- Ravkumar, J.X.; Gurol, M.D. (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 394-400.
- Rodriguez, M.; Malato, S.; Pulgarin, C.; Contreras, S.; Curco, D.; Gimenez, J.; Esplugas, S., (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, v. 79, 360–368.
- Ross, B.J., Naikwadi, K.P., Karasek, F.W. Effect of temperature, carrier gas and precursor structure on PCDD and PCDF formed from precursors by catalytic activity of MSW incinerator fly ash. *Chemosphere* 19(1-6), p.291-298, 1989.
- Rubio, J., Matiolo, E. (2003). Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de vida.
- Rubio, J.; Souza, M.L.; Smith, R.W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15, 139-155.
- Sangodoyin, A.Y.; Agbawhe, O.M. (1992). Environmental study on surface groundw pollutants from abattoir effluents. *Bioresource Technology* 41, 193-200.
- Sarbu, R., Badulescu, C., Toth, L. (2005). Waste water treatment by flotation. *Acta Montanistica Slovaca*, 10(1), 97-99.
- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Peringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C. (2002). Recent developments in the coupling of photoassisted and anaerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76, 301-315.
- Schoenhals, M. (2006). Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- Schoenhals, M., de Sena, R.F., José, H.J. (2006). Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. *Engenharia Ambiental*, v. 3, n. 2, 05-24.
- Schrank, S.G. (2003). Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- Schrank, S.G., José, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr. (2005). Applicability of Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Reactions in the Treatment of Tannery Wastewater. *Chemosphere*, 60(5), 644-655.

- Selvam, K.; Muruganandham, M.; Swaminathan M., (2005). Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 89, 61–74.
- Sharma, V.K. (2002a). Potassium ferrate(VI): an environment friendly oxidant. *Advances in Environment Research*, 6, 143-156.
- Sharma, V.K. (2002b). Ferrate(V) oxidation of pollutants: a premix radiolysis study. *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 349-355.
- Sharma, V.K., Mishra, S.K., Ray, A.K. (2006). Kinetic assessment of the potassium ferrate(VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 62, 128-134.
- Sharpe, M. (2001). The science of the unclean – JEM Focus. *J. Environ. Monit.*, 3, 2-6.
- Shemer, H.; Kunukcu, Y. K.; Linden, K. G., (2006). Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 63, 269-276.
- Shi, Y.; Fan, M.; Brown, R.C.; Sung, S.; Van Leeuwen, J. (2003). Comparison of corrosivity of polymeric sulfate ferric and ferric chloride as coagulants in water treatment. *Chemical Engineering Processing* 26, 23-32.
- Silveira, D.D. (1999). Modelo para seleção de sistemas de tratamento de efluentes de indústrias de carnes. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, Brasil.
- Soclo, H.H., Garrigues, P.H., Ewald, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.*, 40, 387–396
- Sroka, A., Kaminski, W., Bohdziewicz, J. (2004). Biological treatment of meat industry wastewater. *Desalination*, 162, 85-91.
- Storelli, M.M., Giacomini-Stuffer, R., Storelli, A., Marcotrigiano, G.O. (2003). PCB in sea food: contamination levels and human dietary exposure. *Food Chemistry* 82, 491-496.
- Sumikura, M., Hidaka, M., Murakami, H., Nobutomo, Y., Marakami, T. (2007). Ozone micro-bubble disinfection method for wastewater reuse system. *Advanced Sanitation GWA* 206, Aachen, 10/1-8.
- Tambosi, J.L. (2005). Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.



- Tambosi, J.L. (2008). Degradação de compostos farmacêuticos através de bioreatores com membranas e processos oxidativos avançados e avaliação de seus produtos de degradação. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- Taniguchi, M., Kato, K., Shimauchi, A., Ping, X., Nakayama, H., Fujita, K.-I., Tanaka, T., Tarui, U., Hirasawa, E. (2005). Proposals for wastewater treatment by applying flocculating activity of cross-linked Poly- $\alpha$ -Glutamic Acid. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99(3), 245-251.
- Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F., (2004). Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3, UNICAMP, Campinas, SP.
- Tritt, W.P., Schuchardt, F. (1992). Materials flow and possibilities of treating liquids and solids wastes from slaughterhouses in Germany: a review. *Bioresource Technology*, 41, 235-245.
- U.S. EPA Handbook (1998) - Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA/625/R-98/004.
- U.S. EPA (2004). Technical development document for the final effluent limitations guidelines and standards for the meat and poultry products point source category. EPA-821-R-04-011, Washington, DC.
- Vargas, G.D.L.P. (2008). Tratamento terciário de esgoto sanitário através de processos oxidativos avançados para a obtenção de águas de reuso. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- Vinu, R., Madras, G. (2008). Photocatalytic degradation of poly(acrilamide-co-acrylic acid). *J. Phys. Chem. B*, 112(30), 8928-8935.
- Virmond, E. (2007). Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- World Health Organization (1993). PCBs and Terphenyls, 2<sup>nd</sup> ed. WHO, Geneva.
- Yeber, M.C., Rodriguez, I., Freer, J., Baeza, J., Duran, N., Mansilha, H.D. (1999). Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere* 39 (10), p. 1679-1688.

# APÊNDICE 1

**Artigos publicados em periódicos e/ou submetidos até dezembro de 2008:**

- 1) DE SENA R. F., CLAUDINO, A., MORETTI, K., BONFANTI, I.C.P., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. (2008). **Biofuel application of biomass obtained from a meat industry wastewater plant through the flotation process - A case study.** Resources Conserv. Recycl., 52, 557-569.
- 2) DE SENA R.F., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. (2008). **Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation.** Bioresource Technology, 99, 8221-8225.
- 3) DE SENA, R. F., TAMBOSI, J. L., GENENA, A.K., MOREIRA, R F P M, SCHRÖDER, H. Fr., JOSÉ, H J. **Evaluation of sample processing methods for the analytical characterization of wastewater treatment sludge using liquid chromatography – mass spectrometry (LC-MS).** Aceito para publicação pelo periódico brasileiro Química Nova, em Fevereiro/2009.
- 4) DE SENA, R. F., TAMBOSI, J. L., FLORIANI, S.L., VIRMOND, E., SCHRÖDER, H. Fr., MOREIRA, R F P M, JOSÉ, H J. **Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry.** Aceito para publicação pelo periódico internacional Waste Management, em Fevereiro/2009.
- 5) DE SENA, R. F., TAMBOSI, J. L., GENENA, A.K., MOREIRA, R F P M, SCHRÖDER, H. Fr., JOSÉ, H J. **Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LCMS.** Aceito para publicação pelo periódico internacional Chemical Engineering Journal , em Março/2009.
- 6) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes.** Aceito para publicação pelo periódico internacional Desalination, em Dez./2008.
- 7) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Membrane bioreactor and advanced oxidation processes applied to wastewater containing antibiotic compounds – Elimination and degradation kinetics.** Submetido à revista Journal of Advanced Oxidation Technologies em 2008.
- 8) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Membrane bioreactor and advanced oxidation processes applied to wastewater containing non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs).** Submetido à revista Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry em 2008.

**Trabalhos apresentados e publicados em anais de congresso e/ou submetidos até dezembro de 2008:**

- 1) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Monitoring the whereabouts of polar persistent pollutants by LC/MS and -MS<sup>n</sup> during wastewater treatment applying membrane bioreactor and advanced oxidation.** Micropol & Ecohazard 2007, Frankfurt, Alemanha. Anais do V Micropol & Ecohazard 2007, v. 01, p. 432.
- 2) GEBHARDT, W., DE SENA, R. F., TAMBOSI, J. L., SCHRÖDER, H. Fr. **The elimination of PFOS, PFOA and related compounds during biological wastewater treatment combined with advanced oxidation processes – follow-up and whereabouts,** Micropol & Ecohazard 2007, Frankfurt, Alemanha. Anais do V Micropol & Ecohazard 2007, (ORAL PRESENTATION)
- 3) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M., GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Degradation of pharmaceutical compounds applying membrane bioreactor and advanced oxidation processes.** IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2007, Cubatão, Brasil. Anais do IV EPOA, 2007, v. 01.
- 4) BIELING, U., DE SENA, R. F., TAMBOSI, J. L., GEBHARDT, W., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J., SCHRÖDER, H. Fr. **LC-MS and -MS<sup>n</sup> determination of anthropogenic and biogenic endocrine disruptor compounds (EDC) with an estrogenic potential in Brazilian wastewater and surface waters,** International Conference on Sustainable Sanitation: "Food and Water Security for Latin America", 2007, Fortaleza, Brasil. Anais do ECOSAN 2007.
- 5) FAVIER, M., DE SENA, R. F., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J., SCHRÖDER, H. Fr. **Liquid chromatography-tandem mass spectroscopy for the screening of pharmaceuticals in various water bodies in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil,** International Conference on Sustainable Sanitation: "Food and Water Security for Latin America", 2007, Fortaleza, Brasil. Anais do ECOSAN 2007.
- 6) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M., MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **The elimination of antibiotic drugs during membrane bioreactor treatment combined with an advanced treatment - substance-specific follow-up of results using liquid chromatography-mass and tandem mass spectrometry.** International Conference on Sustainable Sanitation: "Food and Water Security for Latin America", 2007, Fortaleza, Brasil. Anais do ECOSAN 2007.
- 7) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactor (MBR).** XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife, Brasil. Anais do XVII COBEQ, 2008.

- 8) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M., GEBHARDT, W., MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; PINNEKAMP, J., SCHRODER, H. Fr. **The Elimination of Pharmaceutical Compounds during Membrane Bioreactor Treatment followed by the Application of Advanced Oxidation Processes.** Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, 2008, Moscow, Russia. Anais do “Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment”, 2008, v. 01. p. 445-450.
- 9) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M., GEBHARDT, W., MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; PINNEKAMP, J., SCHRODER, H. Fr. **Application of Membrane Bioreactor as an Advanced Wastewater Treatment Technology for the Elimination of Pharmaceutical Compounds.** 12th Aachener Membrane Kolloquium, 2008, Aachen, Alemanha. Anais do “12th Aachener Membrane Kolloquium”, 2008, p. 243-252.
- 10) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; GEBHARDT, W., MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Membrane bioreactor and advanced oxidation processes applied to wastewater containing non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs).** 10th International Chemical and Biological Engineering Conference CHEMPOR 2008, Braga, Portugal. Anais do CHEMPOR, 2008.
- 11) TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; GEBHARDT, W., MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. Fr. **Physicochemical and advanced oxidation processes – A comparison of elimination results of antibiotic compounds followed an MBR treatment.** 5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Berlin, Alemanha. Anais do “5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment”, 2009.